SEP 4 1928

1928 No. 11 u. 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 119

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.

Jakob Meisenheimer, Rudolf Hanssen u. Alfred Wächterowitz, Über die Konfiguration o-substituierter Benzophenonoxime 315

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.

Fr. Hein und W. Retter, Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen 368

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Konfiguration o-substituierter Benzophenonoxime

Von

Jakob Meisenheimer, Rudolf Hanssen und **Alfred Wächterowitz**

(Eingegangen am 31. Mai 1928)

I. Über einige Oxy- und Alkoxy-dimethyl-benzophenone und ihre Oxime (bearbeitet von R. Hanssen)[1])

Während die Stabilität stereoisomerer Benzophenonoxime durch einen m- oder p-Substituenten nur in verhältnismäßig geringem Maße beeinflußt wird[2]), ist die Wirkung eines o-Substituenten im allgemeinen eine sehr starke, derart, daß die meisten o-substituierten Benzophenon-oxime nur in einer Form existieren und zwar in der syn-Form[3]); eine Ausnahme machen das o-Amino-[4]) und das o-Methylbenzophenonoxim[5]), die in beiden Formen bekannt sind, von denen jedoch ebenfalls die syn-Formen die stabileren sind. Die anziehende

[1]) Vgl. Inaug.-Diss. von R. Hanssen, Tübingen 1926.

[2]) A. W. Smith, Ber. **24**, 4057 (1891).

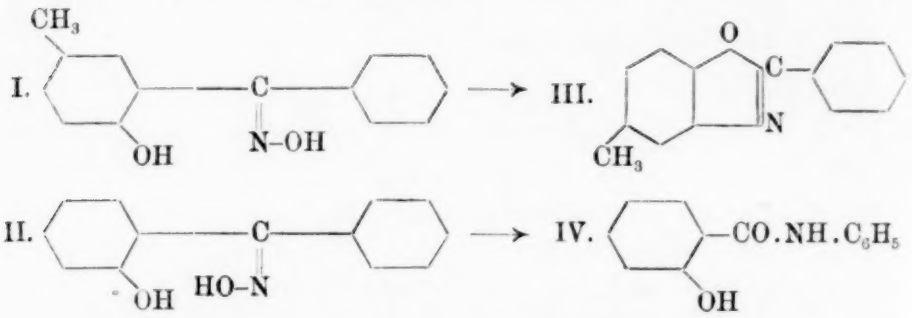
[3]) Unter dieser Bezeichnung ist im folgenden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, stets das Oxim verstanden, in dem Oximhydroxyl und substituierter Kern benachbart sind; es ist zu beachten, daß gegenüber der älteren Literatur wegen der veränderten Auffassung von dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung die Bezeichnungen syn- und anti- vertauscht sind.

[4]) K. Auwers u. F. v. Meyenburg, Ber. **24**, 2382 (1891); F. v. Meyenburg, Ber. **26**, 1657 (1893); K. Auwers, Ber. **29**, 1264 (1896); J. Meisenheimer u. H. Meis, Ber. **57**, 291 (1924); K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. **57**, 800 (1924); J. Meisenheimer, O. Senn u. P. Zimmermann, Ber. **60**, 1736 (1927).

[5]) A. W. Smith, Ber. **24**, 4046 (1891).

Wirkung des o-Substituenten äußert sich ferner darin, daß die Einführung eines Substituenten in o-Stellung in den Benzolkern des Acetophenonoxims, das selbst nur in der syn-Methylform bekannt ist, auch die syn-Phenylform, wennschon als labile Modifikation, existenzfähig macht.[1])

Im Widerspruch zu dieser allgemeinen Regel über den Einfluß des o-Substituenten auf die Konfiguration der Oximidogruppe steht die Beobachtung von K. v. Auwers und O. Jordan[2]), daß das 2-Oxy-5-methyl-benzophenonoxim nur in der anti-Form (I) existiert, während für das um die Methylgruppe ärmere und auch nur in einer Modifikation bekannte Oxim, das 2-Oxy-benzophenonoxim (II), die syn-Form erwiesen ist. In beiden Fällen ist die Raumformel aus dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung abgeleitet: I liefert das Benzoxazol III, II dagegen Salicylsäureanilid (IV).



Den entscheidenden Einfluß übt also hier überraschenderweise die m-ständige Methylgruppe aus. Die Frage, deren Entscheidung das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit bildete, war, wie die Einführung einer zweiten m-ständigen Methylgruppe sich auswirken werde; dazu sollte das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim untersucht werden. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Gewinnung des zugehörigen Ketons ergaben, zwangen uns indessen dazu, diese Darstellung selbst zum Gegenstand eines eingehenden Studiums zu machen und neben dem bereits genannten Keton auch das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon in den Kreis unserer Untersuchung einzubeziehen.

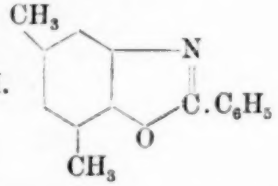
---

[1]) J. Meisenheimer, P. Zimmermann u. U. v. Kummer, Ann. Chem. **446**, 205 (1926); K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. **58**, 26 (1925).

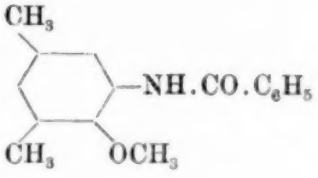
[2]) Ber. **58**, 29 (1925).

1. 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,3,4-Xylenol-methyläther (V) nach **Friedel und Crafts**, aber in sehr schlechter Ausbeute; vom Verlauf dieser Reaktion wird im nächsten Abschnitt ausführlich die Rede sein. Die Umwandlung in das Oxim XIV vollzieht sich in alkalischer Lösung ohne Schwierigkeiten. Es konnte nur ein Oxim erhalten werden; da indessen wegen der schwierigen Zugänglichkeit des Ketons nur mit verhältnismäßig kleinen Mengen gearbeitet werden konnte, so ist es nicht ausgeschlossen, daß sich geringe Mengen eines zweiten Oxims der Wahrnehmung entzogen haben. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung bei 0° verhielt sich das Oxim wie das 2-Oxy-5-methyl-benzophenonoxim, d. h. es verwandelte sich in ein Oxazol, das 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol (XXIII), allerdings nur in einer Ausbeute von knapp 40%; 45% Oxim blieben unverändert und 10% gingen in eine nicht weiter untersuchte Phosphorsäureverbindung über. Daraus ergibt sich auch für unser Oxim die anti-Formel (XIV) und die Auwerssche Beobachtung findet damit ihre Bestätigung.

XXIII.



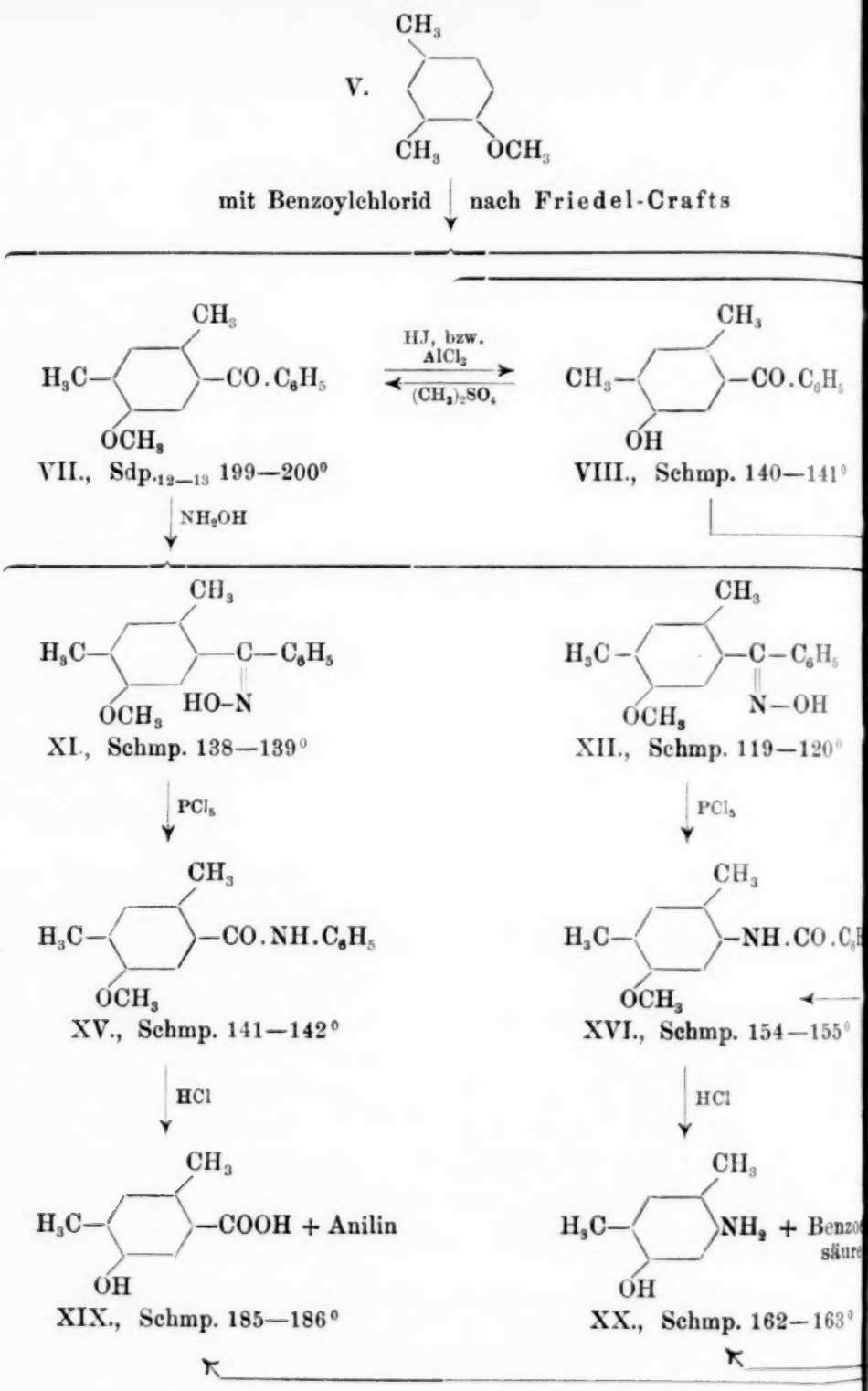
XXIV.

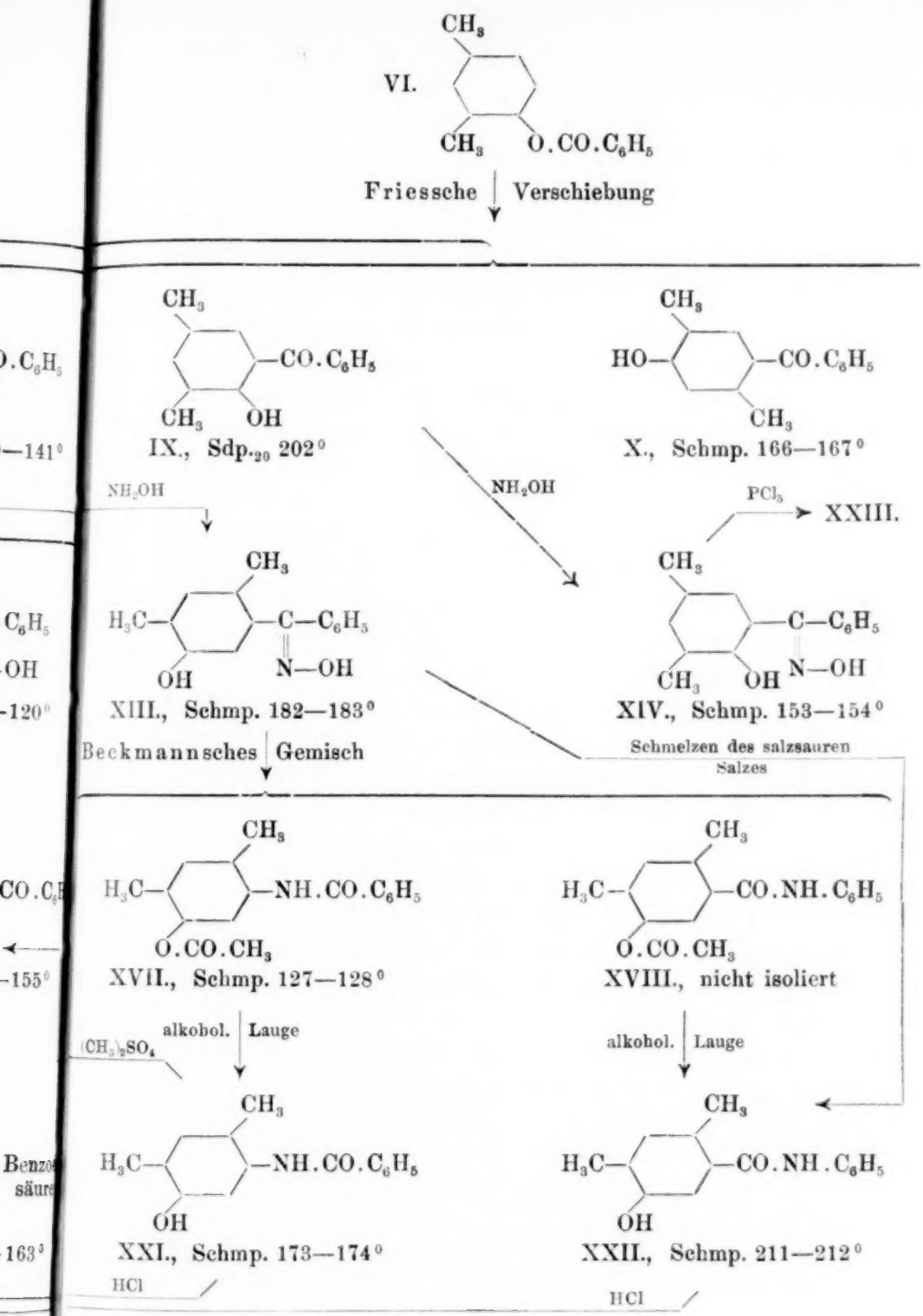


Es soll hier nicht der Versuch gemacht werden, die Gründe zu erörtern, welche die Stellung des Oximhydroxyls bestimmen, dazu ist das vorhandene Material trotz seiner Reichhaltigkeit immer noch zu lückenhaft.[1]) Auf einen Punkt aber sei hingewiesen: Daß Methylgruppen in m-Stellung zum Ketocarbonyl eine abstoßende Kraft auf das Oximhydroxyl ausüben, ergibt sich außer aus den angeführten Beispielen auch aus folgendem: Während 5-Nitro-2-oxy-acetophenonoxim[2]) in beiden möglichen Formen besteht (von denen allerdings die syn-Methyl-

[1]) Über eine Deutungsmöglichkeit vgl. man die Dissertation von R. Hanssen, S. 14 und 15.

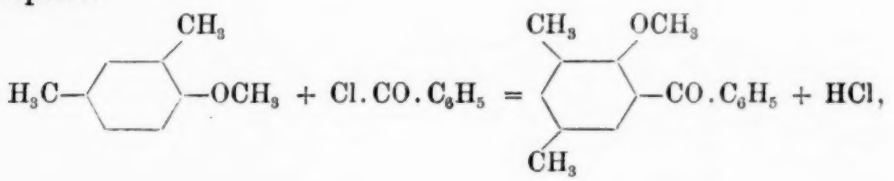
[2]) J. Meisenheimer, P. Zimmermann u. U. v. Kummer, Ann. Chem. 446, 207 (1926).


V.
mit Benzoylchlorid
nach Friedel-Crafts
HJ, bzw. AlCl3
(CH3)2SO4
VII., Sdp.12—13 199—200°
VIII., Schmp. 140—141°
NH2OH
XI., Schmp. 138—139°
XII., Schmp. 119—120°
PCl5
PCl5
XV., Schmp. 141—142°
XVI., Schmp. 154—155°
HCl
HCl
XIX., Schmp. 185—186°
XX., Schmp. 162—163°


VI.
Friessche Verschiebung
IX., Sdp.20 202°
X., Schmp. 166—167°
NH2OH
NH2OH
PCl5
XXIII.
XIII., Schmp. 182—183°
XIV., Schmp. 153—154°
Beckmannsches Gemisch
Schmelzen des salzsauren Salzes
XVII., Schmp. 127—128°
XVIII., nicht isoliert
(CH3)2SO4
alkohol. Lauge
alkohol. Lauge
XXI., Schmp. 173—174°
XXII., Schmp. 211—212°
HCl
HCl

form die beständigere ist), existiert das 5-Methyl-2-chlor- und -2-brom-, sowie das 4,5-Dimethyl-2-chlor-acetophenonoxim nach A. Claus[1]) nur in einer, und zwar der syn-Methylform. Die Methylgruppe wirkt also auch hier der Anziehungskraft des o-Substituenten entgegen, während die Nitrogruppe an gleicher Stelle sich nicht oder jedenfalls nicht so stark geltend macht. Leider ist die einfachste in Betracht kommende Methylverbindung, das m-Methyl-benzophenonoxim[2]), in dieser Hinsicht nicht genau untersucht, doch scheint in diesem Falle überraschenderweise die syn-Form die beständigere zu sein.

2. Wenn man Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 1,3,4-Xylenol-methyläther (V) einwirken läßt, sollte man erwarten, daß sich folgende Reaktion abspielt:



daß also der Methyläther des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons, bzw. infolge gleichzeitig eintretender Verseifung[3]) das zugehörige Phenol selbst entsteht. Tatsächlich wird letzteres aber nur in geringer Ausbeute (10—30% der Theorie) erhalten, als Hauptprodukt tritt der Methyläther des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VII) auf (50—70%); ferner findet man ein wenig freies 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (10%). Die Trennung der Reaktionsprodukte gelingt durch fraktionierte Destillation und Behandlung mit Claisenscher Lauge.

Der Konstitutionsbeweis ist für alle drei Stoffe mit Hilfe der Oxime geführt worden, wie für das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) bereits im ersten Abschnitt dargelegt ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **46**, 34 (1892).

[2]) H. Goldschmidt u. H. Stöcker, Ber. **24**, 2807 (1891).

[3]) F. Ullmann u. J. Goldberg, Ber. **35**, 2811 (1902); P. J. Montagne, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **40**, 247 (1921); K. Auwers, Ber. **36**, 3894 (1903).

VII liefert zwei Oxime, ein α-(syn-)Oxim vom Schmp. 138 bis 139° (XI) neben sehr wenig β-(anti-)Oxim vom Schmp. 119 bis 120° (XII). Mit Phosphorpentachlorid in Äther entsteht aus dem α-Oxim 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XV), aus dem β-Oxim das Benzoylderivat des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-anilins (XVI), und zwar beidesmal in glatter Reaktion. Die Anilide werden durch heiße konzentrierte Salzsäure unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxylgruppe gespalten, XV in Anilin und 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX), XVI in Benzoesäure und 3-Oxy-4,6-dimethyl-anilin (XX). Letzteres ist bekannt, wir haben es synthetisch hergestellt und unsere Substanz mit diesem synthetischen Präparat identifiziert. Daraus ergibt sich sowohl die Konstitution des Ausgangsketons (VII), wie die Konfiguration der beiden Oxime XI und XII und endlich auch die Konstitution der vorstehend erwähnten Oxy-dimethyl-benzoesäure (XIX).

Zu analogen Ergebnissen führte eine vom 1,3,4-Xylenol-äthyläther ausgehende Versuchsreihe. Als Hauptprodukt der Friedel-Craftsschen Synthese entstand 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon, wie sich ebenfalls aus der Beckmannschen Umlagerung seines α-Oxims ergab. Es wurde 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzanilid erhalten und daraus mit Salzsäure im Rohr wie vorher 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX).

Das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII), das auch aus seinem Methyläther (VII) durch Verseifen mit Jodwasserstoffsäure oder Aluminiumchlorid gewonnen werden kann, liefert bei alkalischer Oximierung nur ein Oxim (XIII), und zwar nach dem Ergebnis der Beckmannschen Umlagerung auffallender Weise höchstwahrscheinlich die anti-Form. Leider war es nicht möglich, die Umlagerung mit Phosphorpentachlorid auszuführen, weil damit selbst bei −20° lediglich eine nicht näher untersuchte Phosphorsäureverbindung entsteht. Daher mußte mit Beckmannschem Gemisch unter Druck auf 100° erhitzt werden, wobei überwiegend das Benzoylderivat des 3-Acetoxy-4,6-dimethyl-anilins (XVII) neben wenig [3-Acetoxy-4,6-dimethyl-benz]-anilid (XVIII) entstand, die sich mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge unter Abspaltung der Acetylgruppe zu XXI und XXII verseifen ließen. Die Behand-

lung der Anilide mit Salzsäure im Rohr führte zu den gleichen Produkten wie bei den entsprechenden Methoxyverbindungen.

Während Erhitzen des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims (XIII) mit Beckmannschem Gemisch ganz überwiegend XVII ergibt, entsteht beim Schmelzen seines salzsauren Salzes lediglich 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XXII). Für die Konfigurationsbestimmung des Oxims muß indessen dem Ergebnis der Umlagerung mit Beckmannschem Gemisch der Vorzug gegeben werden, da schon wiederholt beobachtet wurde, daß beim Schmelzen der salzsauren Salze von Oximen das Umlagerungsprodukt der stereoisomeren Form erhalten wird; es sei erinnert an das Verhalten des syn-o-Amino-benzophenonoxims [1]) und des 2-Oxy-4,6-dimethyl-acetophenonoxims. [2]) Versuche, das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIII) durch Salzsäure in ein Isomeres überzuführen, blieben erfolglos, wodurch die Möglichkeit, daß bei der Behandlung mit Beckmannschem Gemisch zunächst eine Isomerisierung erfolgt sei, stark eingeschränkt wird.

Der vorstehend geschilderte Konstitutionsbeweis wird weiter dadurch gestützt, daß es gelungen ist, durch Methylierung VIII in VII und XXI in XVI überzuführen.

Es kann demnach kein Zweifel sein, daß bei der Einführung des Benzoylrestes in 1,3,4-Xylenolmethyläther nach Friedel und Crafts die beiden Methylgruppen und nicht, wie erwartet, der Methoxylrest den entscheidenden richtenden Einfluß ausüben, der Substituent tritt ganz überwiegend in o,p-Stellung zu den Methylgruppen und somit in m-Stellung zum Methoxyl. [3]) Das ist gut zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Methylgruppen ihre Wirkung auf die gleiche Stelle vereinigen, ihre vereinte Kraft bringt den o-dirigierenden Einfluß des Methoxyls zum Erliegen.

Wenn auch die Untersuchung der Oxime des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (XIII) und seines Methyläthers (XI und XII) vorwiegend zur Konstitutionsaufklärung diente, so ist doch

---

[1]) K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. **57**, 805 (1924).

[2]) K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. **58**, 34 (1925).

[3]) Die Beobachtung ist mittlerweile bereits von K. v. Auwers und W. Mauss zur Darstellung andrer m-Oxyketone mit Erfolg benutzt worden, Ann. Chem. **460**, 245 (1928).

eine vergleichende Betrachtung ihrer Konfigurationen nicht ohne Interesse. Ins Auge fallend ist zunächst die Tatsache, daß bei sonst analogem Bau der Verbindung die Methoxylgruppe die syn-Form, die Hydroxylgruppe die anti-Form begünstigt, ein Unterschied, der schon in den Untersuchungen von A. Hantzsch [1]) und A. W. Smith [2]) über die Oxime des p-Methoxy- und p-Oxy-benzophenons zum Ausdruck kommt. Mit früheren Erfahrungen ziemlich im Einklang steht ferner, daß das 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim in der syn-Form beständiger ist als in der anti-Form (o-ständiges Methyl!). In absolutem Widerspruch aber mit allen sonstigen Beobachtungen ist die große Stabilität unseres 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims in der anti-Form, die ja allein erhalten wurde, während nach A. W. Smith sowohl die Hydroxyl- wie die zwei Methylgruppen in der angegebenen Stellung die syn-Form begünstigen sollten. Man sieht, wir werden zu demselben Schluß geführt, zu dem wir auch am Ende des ersten Abschnittes gekommen sind: Das vorliegende Material reicht nicht aus, um bei mehrfacher Substitution des Benzolkerns mit einiger Sicherheit die Stabilität der stereoisomeren Benzophenonoxime voraussagen zu können.

3. Die schlechten Ergebnisse, welche die Anwendung der Friedel-Craftsschen Synthese zur Darstellung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons (IX) gezeitigt hatte, führten zu dem Versuch, vom 1,3,4-Xylylbenzoat (VI) aus vermittelst der Friesschen Verschiebung besser zum gewünschten Ziel zu gelangen. Diese Methode hat K. v. Auwers und O. Jordan [3]) für die Gewinnung des 2-Oxy-5-methyl-benzophenons ausgezeichnete Dienste geleistet; Komplikationen, d. h. eine Verschiebung von Methylgruppen [4]), waren in unserem Falle nicht zu erwarten. Der Erfolg blieb jedoch weit hinter den Erwartungen zurück. Die Umsetzung verlief sehr träge; bei Einhaltung der üblichen Vorschrift [4]) blieb der weitaus größte Teil des Benzoats unverändert, die Ausbeute an Ketonen war weniger als 20%

[1]) Ber. **24**, 54 (1891).
[2]) Ber. **24**, 4040 (1891).
[3]) Ber. **58**, 34 (1925).
[4]) K. v. Auwers, H. Bundesmann u. F. Wieners, Ann. Chem. **447**, 162 (1926).

und dazu war das Reaktionsprodukt bei weitem nicht einheitlich, sondern bestand aus einem Gemisch von drei Ketonen: Dem gewünschten 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX), dem von der Friedel-Craftsschen Synthese her bekannten 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII) und endlich noch einem neuen Keton, dem 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon (X), das durch p-Substitution unter Platzwechsel einer Methylgruppe entstanden war. Die Konstitution des letzteren wurde durch Synthese aus p-Xylenol-methyläther (CH_3: CH_3:OCH_3 = 1:4:2) und Benzoylchlorid nach Friedel und Crafts erwiesen. Eine Methylwanderung bei dieser Synthese darf unter den von uns eingehaltenen milden Versuchsbedingungen als ausgeschlossen gelten, zumal nach den Erfahrungen von K. v. Auwers eine etwaige Methylverschiebung zu dem uns bereits wohlbekannten 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) hätte führen müssen.

Über die Mengenverhältnisse, in denen die drei genannten Benzophenone bei der Friesschen Verschiebung entstehen, kann wegen der Schwierigkeiten bei ihrer Trennung nichts ausgesagt werden.

Der unglatte Verlauf der Friesschen Verschiebung beim 1,3,4-Xylyl-benzoat ist besonders merkwürdig deshalb, weil K. v. Auwers und seine Mitarbeiter bei der entsprechenden Acetylverbindung nur die normale Verschiebung zum 2-Oxy-3,5-dimethyl-acetophenon gefunden haben; es besteht also ein tiefgreifender Unterschied zwischen dem Verhalten der Acetyl- und der Benzoylgruppe, wenn nicht, was immerhin auch noch im Bereich des Möglichen liegt, nur eine verschiedene Qualität des angewandten Aluminiumchlorids den verschiedenen Reaktionsverlauf verursacht hat.

Versuchsteil

Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,3,4-Xylenol-methyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid

1,3,4-Xylenol-methyläther läßt sich mit vorzüglicher Ausbeute entsprechend der Vorschrift von F. Ullmann [1]) aus 1,3,4-Xylenol und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung gewinnen.

[1]) Ann. Chem. **327**, 114 (1903).

Zur Ausführung der Friedel-Craftschen Reaktion wird eine Lösung von 100 g 1,3,4-Xylenol-methyläther und 110 g Benzoylchlorid in 200 g Schwefelkohlenstoff allmählich zu 150 g Aluminiumchlorid in 200 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Nach dem Aufhören der ersten lebhaften Salzsäureentwicklung wird das dunkel gefärbte Gemisch 3—5 Stunden bis zur völligen Beendigung der Salzsäureentwicklung unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler erhitzt. Man zersetzt dann mit Wasser und etwas Salzsäure, behandelt eine halbe Stunde mit Wasserdampf und äthert das in der klaren Lösung suspendierte braune Öl aus. Die ätherische Lösung wird nacheinander mit verdünnter Natronlauge, Salzsäure und Wasser gewaschen und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende zähe, braune Öl unter vermindertem Druck destilliert. Es resultiert ein lebhaft gelbes, viscoses Öl vom unscharfen Siedepunkt 186—204° bei 10—12 mm Druck (Hauptmenge 190—192°), das zur Hauptsache aus 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon[1]) (VII) besteht. Die Analyse stimmt auf diese Formel. Ausbeute 105 g = 60% der Theorie.

0,2783 g gaben 0,8146 g CO_2 und 0,1720 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$ (240,2):		Gefunden:
C	79,96	79,85 %
H	6,72	6,92 „

Im Fraktionierkolben hinterbleibt eine dunkelbraune Masse (50 g), die in Petroläther aufgenommen und mit methylalkoholisch-wäßriger Kalilauge [sog. Claisenscher Lauge[2])] ausgeschüttelt wird. Beim Verdünnen der Lauge mit Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab; es wird ausgeäthert und erweist sich durch seinen Siedepunkt als 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (2,2 g). Beim nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure scheiden sich hellbraune Flocken vom unscharfen Schmelzpunkt 100—130° (14 g) aus. Aus Benzol–Ligroin farblose Nädelchen von 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII), die konstant bei 140—141° schmelzen. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Ausbeute 8% der Theorie.

[1]) Im folgenden als „Rohketon" bezeichnet.

[2]) Vgl. L. Claisen, Ann. Chem. **442**, 224 (1925). Wir lösten 20 g Ätzkali in 20 ccm Wasser und füllten mit Methylalkohol zu 100 auf.

0,1285 g gaben 0,3746 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$ (226,2):		Gefunden:
C	79,62	79,53 %
H	6,24	6,29 „

Zur Gewinnung des reinen 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons löst man das Rohketon in Petroläther, schüttelt wiederholt mit Claisenscher Lauge aus, wobei die gelbe Farbe in die Lauge geht, verdampft den Petroläther und fraktioniert den Rückstand unter vermindertem Druck. Es destilliert das reine 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon als blaßgelbes Öl vom scharfen Siedepunkt 199—200° bei 12—13 mm Druck (65 g). Völlig farblos erhielten wir das Keton bei der Methylierung des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VIII).

Die Lauge wird wie vorher aufgearbeitet. Beim Ansäuern fällt ein gelbes Öl (10 g) aus, das unter 20 mm Druck bei 202° siedet. Nach einigen Tagen krystallisieren aus dem Öl wenige Nädelchen aus, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon erkannt werden. Die Hauptmenge des Öls besteht, wie durch die Oximierung erwiesen wurde, aus 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX).

Die alkalilöslichen Ketone, welche das Rohketon enthält, zeichnen sich durch sehr geringe Acidität aus: Die ätherische Lösung des Rohketons wurde 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mit 50prozent. Kalilauge stehen gelassen und nach dem Abtrennen fraktioniert. Das übergehende Keton enthielt auch jetzt noch, wie die Oximierung zeigte, etwa 10% alkalilöslicher Anteile.

Oxime des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (XI und XII)

20 g des reinen Ketons in 240 ccm Alkohol werden mit 24 g Hydroxylaminchlorhydrat und 56 g Ätzkali in je 60 ccm Wasser (Molverhältnis 1 : 4 : 12) eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich das anfangs lichtbraune Oximierungsgemisch bald hellgelb färbt. Nach Verdampfen des Alkohols fallen beim Verdünnen mit Wasser die Oxime als weiße Flocken vom unscharfen Schmelzpunkt etwa 100° aus. Ausbeute roh 20 g = 95% der Theorie. Eine weitere geringe Menge läßt sich durch Ausäthern des Filtrats erhalten.

Bei wiederholtem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol–Ligroin erhält man das reine *α*-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XI) in kurzen Nädelchen vom konstanten Schmp. 138—139°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung krystallisiert es in schönen, derben Platten.

0,0729 g gaben 0,2008 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.
0,1034 g „ 5,20 ccm trockn. N bei 16° und 731 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$ (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,14 %
H	6,72	6,98 „
N	5,49	5,71 „

Das Oxim ist fast unlöslich in wäßrigen Alkalien. Auch nach stundenlangem Kochen mit wäßriger Kalilauge bleibt der größte Teil ungelöst, ein weiterer Teil krystallisiert beim Erkalten wieder aus, der kleine Rest fällt beim Ansäuern mit Essigsäure. Dagegen gelingt es, durch Aufnehmen mit wenig Alkohol und Verdünnen mit wäßriger Lauge das Oxim in Lösung zu bringen; auch in diesem Falle scheidet es sich beim Stehen oder beim Verdampfen des Alkohols wieder aus.

Das *α*-Oxim läßt sich unverändert destillieren, es siedet unter 10 mm Druck bei 218°.

Durch Einengen der Mutterlauge des *α*-Oxims und fraktionierte Kristallisation der erhaltenen unreinen Produkte gelingt es, geringe Mengen des *β*-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims (XII) in brillantartig glitzernden Wärzchen oder lockeren Nadelbüscheln vom Schmp. 119—120° zu erhalten. Die Ausbeute an reinem *β*-Oxim betrug stets weniger als 2% des Rohproduktes.

3,602 mg gaben 9,950 mg CO_2 und 2,14 mg H_2O.
2,347 mg „ 0,123 ccm N bei 22° und 733 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$ (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,36 %
H	6,72	6,65 „
N	5,49	5,85 „

Der Löslichkeitsunterschied der beiden Oxime ist nur gering, kleiner in Ligroin als in Benzol, so daß ihre Trennung recht langwierig ist. Beide Oxime sind an der Luft un-

beständig und zersetzen sich nach einigen Monaten zu einem zähen braunen Öl.

Sämtliche Versuche, das α-Oxim in das β-Oxim umzulagern, schlugen fehl:

Nach längerem Kochen in Eisessiglösung resultiert unverändertes α-Oxim. Beim Behandeln der absolut-ätherischen Lösung des α-Oxims mit trockenem Chlorwasserstoff oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension in konzentrierter Salzsäure[1]) und 14 tägigem Stehen erhält man das gelbe salzsaure Salz des α-Oxims, das bei 127—130° unter Zersetzung schmilzt und beim Schütteln mit Sodalösung, sowie beim Erhitzen das unveränderte α-Oxim liefert.

Versuche, umgekehrt das β-Oxim in das α-Oxim umzuwandeln, mußten wegen der geringen Menge, in der ersteres zur Verfügung stand, leider unterbleiben.

Das α-Oxim erweist sich Säuren gegenüber als sehr beständig, beim Erwärmen mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure bzw. verdünnter Schwefelsäure auf 100°, sowie bei 36 stündigem Stehen in konzentrierter Schwefelsäure bleibt es unverändert.

Benzoylderivat des α-3-Methoxy-4,6-dimethylbenzophenonoxims

0,2 g des α-Oxims werden mit 0,1 g Benzoylchlorid in Pyridin über Nacht stehen gelassen und dann in überschüssige eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es scheidet sich ein Öl aus, das beim Reiben rasch erstarrt. Aus Alkohol farblose, spießige Nadeln vom Schmp. 135—136°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, Benzol und Ligroin. Ausbeute 0,2 g.

0,1362 g gaben 5,30 ccm trockn. N bei 23° und 732 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N$ (359,3):		Gefunden:
N	3,90	4,32 %

Beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge wird das α-Oxim glatt zurückerhalten.

---

[1]) O. Brady u. G. Bishop, Journ. Chem. Soc. London 127, 1362 (1925).

Beckmannsche Umlagerung des α-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

2 g des α-Oxims wurden mit 3 g Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung 10 Minuten unter Eiskühlung behandelt. Nach Zugabe von Eis wurde die ätherische Lösung abgetrennt und der Äther verdampft. Bereits beim Einengen krystallisierten 1,5 g farbloser Nädelchen vom Schmp. 141° bis 142°, bei nochmaligem Einengen weitere 0,2 g vom Schmp. 140° bis 141°. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 141° bis 142°, sie war leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. Verseifung (s. u.) und Analyse identifizierten sie als 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XV).

0,1382 g gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.
0,1451 g „ 7,23 ccm trockn. N bei 21° und 730 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$ (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,05 %
H	6,72	7,09 „
N	5,49	5,56 „

Verseifung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilids (XV)

0,5 g des Anilids werden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Die saure Lösung wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, alkalisch gemacht und erneut ausgeäthert.

Den sauren Ätherauszug schüttelt man mit verdünnter Kalilauge aus, säuert die alkalische Lösung an und äthert wieder aus. Die beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Krystallmasse liefert beim Umlösen aus heißem Wasser gelbe, nach wiederholtem Umkrystallisieren (Tierkohle) farblose Nädelchen von 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX) vom Schmp. 185—186°. Diese sind leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und heißem, schwer in kaltem Wasser, sie sublimieren beim Erhitzen mit stechendem Geruch. Die Konstitution ergibt sich aus der des analogen 3-Oxy-4,6-dimethylanilins (XX, s. u.), die durch Vergleichspräparat erwiesen wurde; wegen der Entstehung aus demselben Keton muß die Stellung der entsprechenden Gruppen am Kern die gleiche sein.

E. Gunter[1]) gibt für die Säure den Schmp. 170,5° an, offenbar hat er eine isomere Säure in Händen gehabt.

3,154 mg gaben 7,470 mg CO_2 und 1,74 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$ (166,1):		Gefunden:
C	65,04	64,61 %
H	6,07	6,17 „

Der alkalische Ätherauszug hinterläßt wenige Tropfen eines braunen Öls (Anilin); Identifizierung durch Umwandlung in Benzanilid und Mischprobe.

Beckmannsche Umlagerung des β-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

0,1 g des β-Oxims wurden genau nach obigen Angaben mit Phosphorpentachlorid behandelt. Nach Versetzen mit Eis, Abtrennen und Einengen der ätherischen Lösung krystallisierten 0,1 g N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethyl-anilin (XVI) in farblosen filzigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 153—154°. Der Schmelzpunkt des reinen Stoffs lag bei 154—155°, die Ausbeute war quantitativ. Die Konstitution ist dadurch erwiesen, daß dieselbe Substanz beim Methylieren des N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilins (XX, s. d.) erhalten wurde. Beim Verseifen mit Salzsäure im Rohr entstand Benzoesäure.

4,404 mg gaben 12,105 mg CO_2 und 2,77 mg H_2O.
3,261 mg „ 0,167 ccm N bei 24° und 725 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$ (255,2):		Gefunden:
C	75,26	74,99 %
H	6,72	7,04 „
N	5,49	5,62 „

Benzoylderivat des 2-Methoxy-3,5-dimethyl-anilins (XXIV)

Da das Umlagerungsprodukt des β-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims zunächst für N-Benzoyl-2-methoxy-3,5-dimethyl-anilin gehalten wurde, haben wir dieses als Vergleichspräparat synthetisch dargestellt:

---

[1]) Ber. 17, 1608 (1884).

Wir gingen aus vom 5-Nitro-4-oxy-1,3-dimethyl-benzol[1]) und methylierten dieses nach der von F. Ullmann[2]) für o-Nitrophenol beschriebenen Methode: 10 g Kaliumsalz des obigen Nitrophenols, im Trockenschrank scharf getrocknet, werden noch heiß mit 6 ccm wasserfreiem Toluol und 12 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat gemischt, und das Gemisch eine Stunde auf 110—120° erhitzt, wobei sich die rote Schmelze binnen kurzem gelb färbt. Nach Zugabe von Wasser wird alkalisch gemacht, aufgekocht, und das abgeschiedene gelbe Öl ausgeäthert und fraktioniert. 7 g 5-Nitro-4-methoxy-1,3-dimethyl-benzol vom Sdp. 268—269°.

5,5 g des durch Reduktion daraus gewonnenen Methoxy-xylidins werden mit 5,5 g Benzoylchlorid in Pyridin 24 Stunden stehen gelassen und dann in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das Benzoylderivat fällt als farbloses Öl aus (8,7 g = 95% d. Th.), das ausgeäthert und über sein salzsaures Salz gereinigt wird. Beim Verreiben mit wenig konzentrierter Salzsäure erstarrt die Masse zu dem salzsauren Salz, das sich aus einem Gemisch von Äther und konzentrierter Salzsäure umlösen läßt. Es krystallisiert dann in farblosen, feinen Nädelchen, die sich bei etwa 70°, ebenso beim Stehen an der Luft und bei Berührung mit Wasser zersetzen. In Äther ist das Salz, ebenfalls unter Dissoziation, glatt löslich. Beim Zersetzen mit Wasser erhält man das freie Anilid als farbloses, halbfestes Öl, das jetzt beim Reiben rasch erstarrt und nunmehr bei 45—46° schmilzt. Es ist spielend löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in niedrig siedendem Petroläther, aus dem es in großen, glänzenden Platten vom Schmp. 48—49° krystallisiert.

0,1443 g gaben 0,3971 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
0,1967 g „ 10,01 ccm trockn. N bei 16° und 727 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$ (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,07%
H	6,72	6,99 „
N	5,49	5,75 „

[1]) W. R. Hodgkinson u. L. Limpach, Journ. Chem. Soc. London **63**, 105 (1893).
[2]) Ann. Chem. **327**, 114 (1903).

3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon

Die Darstellung dieses Ketons geschieht genau analog der des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VII) nach Friedel und Crafts aus 10 g 1,3,4-Xylenol-äthyläther, 12 g Benzoylchlorid und 15 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

Das Rohketon, ein gelbes dickflüssiges Öl vom unscharfen Sdp. 190—200° (Hauptmenge 190—191°) bei 10 mm Druck, besteht zur Hauptsache aus 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon. Daneben enthält es wie das entsprechende Methoxyketon bis zu 30% 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) und etwas 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII). Es liefert daher bei der Oximierung neben den fast alkaliunlöslichen Oximen des 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (vgl. unten) wie das rohe Methoxyketon die alkalilöslichen Oxime des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons (XIV) und des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (XIII). Ausbeute an Rohketon 6 g = 35% der Theorie.

0,1541 g gaben 0,4512 g CO_2 und 0,0969 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$ (254,2):		Gefunden:
C	80,28	79,88 %
H	7,14	7,04 „

Oxime des 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenons

Die Darstellung entspricht der der analogen 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxime (XI und XII).

Das *α*-3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim bildet wärzchenförmig angeordnete kurze Nädelchen vom Schmp. 148—149°. Diese sind leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und zersetzen sich an der Luft in einigen Monaten zu einem zähen braunen Öl.

3,278 mg gaben 9,070 mg CO_2 und 2,03 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N$ (269,3):		Gefunden:
C	75,80	75,49 %
H	7,12	6,93 „

Daneben, durch Auslesen abtrennbar, wenig *β*-3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim: Büschelige Nädelchen vom Schmp. 133—134°, die wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden konnten.

Beckmannsche Umlagerung des α-3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

0,2 g des Oxims wurden mit 0,3 g Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung in üblicher Weise behandelt. Aus dem Äther krystallisierten nach dem Einengen 0,2 g 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzanilid vom Schmp. 156—157°.

Zum Beweis der Konstitution wurde es mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Als Spaltprodukte resultierten wie bei dem 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XV) 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX), die durch den Schmp. 182—183°, sowie Mischprobe, und Anilin, das als Benzanilid identifiziert wurde.

3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII)

15 g 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VII) werden in Eisessig gelöst und mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 zwei Stunden zum Sieden erhitzt (Badtemperatur 130–140°). Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert, und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Behandeln der Lauge mit Kohlendioxyd scheidet sich das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon in schmutzigen Flocken vom Schmp. etwa 130° ab, die sich nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmp. 139—140° und Mischprobe mit dem bei der Darstellung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VII) als Nebenprodukt anfallenden Keton vom Schmp. 140—141° identifizieren lassen. Ausbeute 9,7 g = 70% der Theorie; 4 g des Ausgangsmaterials wurden unverseift zurückgewonnen.

Vermutlich ist das Keton identisch mit dem von A. Linari[1]) durch Erhitzen des 1,3,4-Xylylbenzoats (VI) mit Benzoylchlorid und Chlorzink erhaltenen, als „Benzo-1,3-xylenol-4" beschriebenen Keton, für das Linari allerdings einen 5° höheren Schmp. (145—146°) angibt. Eine sichere Aussage können wir nicht machen, da es nicht gelang, das Keton nach der Methode von Linari darzustellen. Dagegen konnte von unserem 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon nach der Vorschrift desselben Ver-

[1]) Gazz. chim. Ital. **33** (II), 60 (1903).

fassers ein Bromderivat dargestellt werden, das aus verdünntem Alkohol in Büscheln von Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 156—157° zeigte. Die Eigenschaften stimmen also mit denen des von A. Linari beschriebenen Dibromderivates gut überein, doch hat dieser einen Schmp. von 161—162° angegeben.

Wenn unsere Ansicht richtig wäre, so ergäbe sich, daß auch bei der Synthese von Linari die Benzoylgruppe nicht in o-Stellung zum Phenolsauerstoff, sondern in o,p-Stellung zu den beiden Methylgruppen eingegriffen hat.

Weniger kostspielig, aber in schlechterer Ausbeute gelingt die Verseifung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons mit Aluminiumchlorid: 5 g des Ketons werden mit 5 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und etwas Salzsäure wird eine $^1/_2$ Stunde mit Wasserdampf behandelt, das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Einleiten von Kohlendioxyd scheidet sich das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon in Nädelchen vom Schmp. 130—135° ab. Ausbeute 1,5 g = 32% der Theorie. Etwa die Hälfte des Ausgangsmaterials wurde unverseift zurückgewonnen.

Methylierung des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons

10 g des Ketons (VIII) werden in alkalischer Lösung mit 10 g Dimethylsulfat geschüttelt, bis die unter Temperatursteigerung einsetzende Reaktion vorüber ist und das Thermometer ohne äußere Kühlung zu sinken beginnt. Es scheidet sich ein blaßgelbes Öl ab (8 g), das nach dem Verkochen des überschüssigen Dimethylsulfats ausgeäthert und unter vermindertem Druck fraktioniert wird. Farbloses, viscoses Öl vom Sdp. 196—198° bei 10 mm Druck. Die Identität mit dem nach Friedel und Crafts aus 1,3,4-Xylenol-methyläther und Benzoylchlorid erhaltenen Hauptprodukt wurde durch Oximierung erwiesen.

3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIII)

10,5 g des Ketons in 80 ccm Alkohol werden mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 14 g Ätzkali in je 20 ccm Wasser (Molverhältnis 1 : 2 : 6) 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Ver-

dampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wird Kohlendioxyd eingeleitet. Schmutzigweiße Flocken vom Schmelzpunkt etwa 175°, aus Benzol farblose Nädelchen vom Schmp. 182 bis 183°, die in Äther und Alkohol leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich sind. Ausbeute 11 g.

0,1531 g gaben 0,4200 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.
0,1588 g „ 8,40 ccm trockn. N bei 24° und 723 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241,2):		Gefunden:
C	74,66	74,84 %
H	6,27	6,26 „
N	5,81	5,78 „

Das Oxim ist merklich wasserlöslich, aus seiner alkoholischen Lösung wird durch Wasser nichts gefällt. Auch nach dem Verkochen des Alkohols bleibt die Lösung in der Hitze klar und erst beim Abkühlen entsteht eine Trübung, die von Alkalien gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt wird.

Beckmannsche Umlagerung des 3-Oxy-4,6-dimethylbenzophenonoxims

Wird das Oxim in üblicher Weise mit Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung behandelt, so entsteht auch bei −20° ausschließlich eine Phosphorsäureverbindung, die beim Einengen ihrer ätherischen Lösung als farbloses Öl ausfällt und beim völligen Verdampfen des Äthers glasig erstarrt. Aus Ligroin und Benzol erscheint die Substanz in farblosen amorphen Flocken, die sich nach vorhergehendem Erweichen bei 90—100° zersetzen, beim Verglühen einen Rückstand hinterlassen und nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure Phosphorsäurereaktionen geben.

Zu wohldefinierten Umlagerungsprodukten gelangt man mit Beckmannschem Gemisch: 6 g des Oxims werden mit 60 g Eisessig und 12 g Essigsäureanhydrid in einer Selterwasserflasche unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und die verschlossene Flasche 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit Äther wird wiederholt mit Wasser, sodann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und der Äther verdampft. Schon beim Einengen krystallisiert das N-Benzoyl-3-acetoxy-4,6-dimethyl-anilin (XVII, 2,3 g) in kurzen Nädelchen vom Schmp. 126—127° aus. Der Schmelz-

punkt der reinen Substanz liegt bei 127—128°, sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin.

0,1124 g gaben 0,2955 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
0,1641 g „ 7,30 ccm trockn. N bei 16° und 728 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$ (283,2):		Gefunden:
C	72,06	71,72 %
H	6,05	6,39 „
N	4,95	5,03 „

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Acetylderivats mit Lauge entsteht eine rasch wieder verschwindende Trübung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird Kohlendioxyd eingeleitet, es fällt in guter Ausbeute (94% der Theorie) das 3-Oxy-4,6-dimethyl-anilid der Benzoesäure (XXI) in weißen Flocken vom Schmp. 172—173° aus. Aus Äther werden farblose, filzige Nädelchen vom Schmp. 173—174° erhalten, die ziemlich schwer in Äther, Alkohol und Benzol, noch schwerer in Ligroin löslich sind.

0,0802 g gaben 0,2191 g CO_2 und 0,0464 g H_2O.
0,0677 g „ 3,48 ccm trockn. N bei 15° und 732 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241,2):		Gefunden:
C	74,66	74,53 %
H	6,27	6,47 „
N	5,81	5,87 „

Beim weiteren Einengen der ätherischen Mutterlauge des Acetylderivats krystallisieren noch 0,6 g schmutzigweißer Nädelchen vom unscharfen Schmp. 110—113°, die bei der Verseifung ebenfalls N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilin ergeben. Beim völligen Verdampfen des Äthers hinterbleibt 1 g eines zähen, gelben Öls, das durch Verseifung in Flocken vom Schmp. 165 bis 185° umgewandelt wird. Aus Benzol 0,1 g farbloser Blättchen vom unscharfen Schmp. 189—190°, aus der Mutterlauge völlig rein 0,2 g N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilin (XXI) vom Schmp. 173—174°. Die Blättchen erweisen sich durch Mischprobe als 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XXII), das durch Schmelzen des salzsauren Salzes des Oxims (vgl. u.) leichter dargestellt werden kann. Der Schmelzpunkt des reinen Stoffs liegt bei 211—212°.

5,052 mg gaben 13,850 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O.
4,320 mg „ 0,219 ccm N bei 19° und 725 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241,2):		Gefunden:
C	74,66	74,79 %
H	6,27	6,51 „
N	5,81	5,65 „

Versuch zur Darstellung eines isomeren 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

1 g des Oxims wurde nach O. Brady und G. Bishop[1]) in konzentrierter Salzsäure suspendiert und mehrere Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Oxim verwandelte sich in ein gelbes, salzsaures Salz, das sich bei etwa 135° zersetzte, dann wieder erstarrte und bei über 200° endgültig schmolz (vgl. u.). Nach 14 Tagen wurde das Salz mit kalter verdünnter Sodalösung zersetzt. Es resultierte unverändertes Oxim vom Schmp. 180—181°.

Eine größere Probe des salzsauren Salzes wurde im Reagenzglas geschmolzen. Beim Zerreiben der erstarrten Schmelze entstand ein grauweißes Pulver vom unscharfen Schmp. 190 bis 205°. Aus Benzol farblose Nädelchen von 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XXII), Schmp. 211—212°.

Methylierung des N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilins

0,5 g des Anilids (XXI) werden in alkalischer Lösung mit 0,5 g Dimethylsulfat geschüttelt; man erhält weiße Flocken vom Schmp. 149—150°, die aus Äther in filzigen Nädelchen vom Schmp. 154—155° krystallisieren und sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethyl-anilin (XVI) erweisen.

Verseifung des N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilins

0,7 g des Anilids (XXI) werden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit Natronlauge wird Kohlendioxyd eingeleitet und ausgeäthert. Aus dem Äther krystallisieren beim Einengen blaßgelbe Nädelchen (0,2 g) vom Schmp. 162—163°, die durch Analyse und Mischprobe mit einem nach E. Bamberger

[1]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 1357 (1925).

und E. Reber[1]) dargestellten Vergleichspräparat als 1,3-Dimethyl-4-oxy-6-amino-benzol (XX) identifiziert werden können. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 0,1 g eines weniger reinen Produktes.

0,1147 g gaben 10,80 ccm trockn. N bei 22° und 735 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$ (137,1):		Gefunden:
N	10,22	10,53 %

Die sodaalkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, der Äther hinterläßt Benzoesäure (Schmelzpunkt, Mischprobe).

Verseifung des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilids (XXII)

60 mg des Anilids wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt und der Rohrinhalt wie üblich aufgearbeitet.

Als Spaltprodukte resultierten wie bei dem 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX), die durch ihren Schmp. 180—181° und Mischprobe, und Anilin, das als Benzanilid identifiziert wurde.

2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX)

Dieses Keton völlig rein zu gewinnen, ist uns nicht gelungen. Es entsteht bei der Darstellung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons als Nebenprodukt (vgl. dort), ferner neben anderen Ketonen bei der Friesschen Verschiebung des 1,3,4-Xylylbenzoats. Bei der Aufarbeitung erhält man es als ein gelbes, dickes Öl vom Sdp. 202° bei 20 mm Druck, welches jedoch stets noch wenig 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII) enthält, das bei längerem Stehen zum Teil auskrystallisiert.

2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim (XIV)

1,1 g des Ketons in 12 ccm Alkohol werden mit 1,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Ätzkali in je 3 ccm Wasser eine Stunde zum Sieden erhitzt, wonach die anfangs braune Farbe des Gemisches in Gelb umgeschlagen ist. Nach Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wird Kohlen-

[1]) Ber. 40, 2266 (1907).

dioxyd eingeleitet; der farblose, flockige Niederschlag schmilzt unscharf von 120—145°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol–Ligroin erhält man das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim in farblosen Nadeln vom Schmp. 153—154°, die in Äther, Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Ausbeute 0,7 g = 60% der Theorie.

3,535 mg gaben 9,680 mg CO_2 und 1,95 mg H_2O.
2,822 mg „ 0,145 ccm N bei 13° und 728 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241,2):		Gefunden:
C	74,66	74,71 %
H	6,27	6,17 „
N	5,81	5,88 „

Aus der Mutterlauge krystallisieren neben weiteren Nadeln desselben Oxims blaßgelbe Wärzchen von wechselnden, unscharfen Schmelzpunkten zwischen 130° und 140°. Sie stellen wahrscheinlich Mischkrystalle des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims (XIV) mit dem 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIII) dar. Beim erneuten Umkrystallisieren nach mechanischem Auslesen liefern sie die gleichen Wärzchen neben viel Nadeln des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus zu etwa gleichen Teilen 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol, das charakteristische Umlagerungsprodukt des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims (vgl. u.), und eine Phosphorsäureverbindung, wie sie das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIV) bei entsprechender Behandlung ausschließlich liefert. Die Analyse der Wärzchen stimmt auf die Bruttoformel eines Oxy-dimethyl-benzophenonoxims:

3,915 mg gaben 10,780 mg CO_2 und 2,26 mg H_2O.
2,582 mg „ 0,147 ccm N bei 21° und 732 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241,2):		Gefunden:
C	74,66	75,12 %
H	6,27	6,46 „
N	5,81	6,37 „

Für die Darstellung des in der Überschrift genannten Oxims ist es zweckmäßiger, von dem rohen 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon auszugehen, um die bei der Isolierung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons eintretenden großen Verluste zu vermeiden:

Das Rohketon wird in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Ätzkali in wäßriger Lösung eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols werden die 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxime durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden, abfiltriert und der Rest durch Ausäthern entfernt. Beim anschließenden Einleiten von Kohlendioxyd fällt das stärker saure 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim aus. Ausbeute 10—30% der Theorie, je nach der Zusammensetzung des Rohketons.

Beckmannsche Umlagerung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims

2 g des Oxims wurden in absolut-ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit 3 g Phosphorpentachlorid 10 Minuten lang digeriert. Nach Zersetzen mit Eis und Abtrennen wurde der Äther verdampft, er hinterließ ein lichtbraunes Öl, das in einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Es wurde mit Alkohol aufgenommen und mit etwas Kalilauge versetzt. Auf Zusatz von Wasser schieden sich 0,7 g farblose, filzige Nädelchen vom Schmp. 99—100° aus, die aus völlig reinem 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol (XXIII) bestanden. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß durch Destillieren von N-Benzoyl-2-oxy-3,5-dimethyl-anilin nach K. v. Auwers, H. Bundesmann und H. Wieners[1]) ein Vergleichspräparat dargestellt wurde; die Mischprobe bewies die Identität.

Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Äther hinterließ 0,3 g des unveränderten Oxims vom Schmp. 152—153°. Durch Fällen mit Kohlendioxyd wurden weitere 0,6 g vom unscharfen Schmp. 145—150° erhalten, insgesamt 45% des angewandten Oxims.

Nach dem Abfiltrieren des Oxims wurde mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein braunes, schwer ätherlösliches Öl (0,2 g) ab, das durch positive Phosphorsäurereaktion im Glührückstand bzw. nach wiederholtem Abrauchen mit rauchender Salpetersäure als Phosphorsäureverbindung erwiesen wurde.

Das oben erwähnte N-Benzoyl-2-oxy-3,5-dimethyl-anilin wurde aus dem im Verlauf dieser Arbeit als Vergleichspräparat dargestellten N-Benzoyl-2-methoxy-3,5-dimethyl-

[1]) Ann. Chem. **447**, 196 (1926).

anilin (XXIV) durch Verseifung gewonnen: 1,2 g des Anilids werden in Eisessiglösung mit 2,5 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 zwei Stunden am Steigrohr gekocht. Das Gemisch erstarrt dabei rasch zum größten Teil, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich braune Flocken vom Schmp. 160—165° aus. Aus Alkohol farblose Nädelchen des N-Benzoyl-2-oxy-3,5-dimethyl-anilins vom Schmp. 187–188°[1]), Ausbeute 1,0 g.

Friessche Verschiebung des 1,3,4-Xylylbenzoats (VI)

1,3,4-Xylylbenzoat wurde in Anlehnung an die Claisensche Vorschrift[2]) aus 1,3,4-Xylenol, Benzoylchlorid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in benzolischer Lösung dargestellt. Sdp. 186—188° bei 12 mm Druck, Schmp. 38—39°, Ausbeute 75% der Theorie.

80 g 1,3,4-Xylylbenzoat werden der von K. v. Auwers, H. Bundesmann und F. Wieners[3]) gegebenen allgemeinen Vorschrift entsprechend unter Eiskühlung mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt, und das Gemisch in einem mit Steigrohr versehenen Kolben in ein zuvor auf 130 bis 140° angeheiztes Ölbad gebracht, wobei sofort eine lebhafte Salzsäureentwicklung einsetzt. Nach vierstündigem Erhitzen wird in üblicher Weise mit Eis und etwas Salzsäure zersetzt, eine halbe Stunde Wasserdampf eingeleitet und das suspendierte braune Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und eingedampft, sie hinterläßt unverändertes 1,3,4-Xylylbenzoat als braunes Öl, das sich durch seinen Siedepunkt identifizieren läßt (56 g = 70%).

Beim Behandeln des alkalischen Auszugs mit Kohlendioxyd fallen dunkelbraune, halbölige Flocken (13,4 g = 17% der Theorie) aus, die aus Benzol–Ligroin mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Braun gefärbte Nadeln vom unscharfen Schmp. 130—150°, die in verdünnter Kalilauge gelöst, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt werden. Aus der alkalischen Lösung werden durch Kohlendioxyd lichtbraune Nädelchen vom

[1]) K. v. Auwers, H. Bundesmann u. H. Wieners, Ann. Chem. **447**, 196 (1926). [2]) L. Claisen, Ber. **27**, 3182 (1894).
[3]) Ann. Chem. **447**, 175 (1926).

Schmp. 163—164° ausgefällt, die sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem synthetisch dargestellten Vergleichspräparat (vgl. u.) als 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon (X) erweisen.

Der Äther hinterläßt ein braunes Öl, das nach Aufnehmen mit Alkohol, Versetzen mit etwas Kalilauge und Verdünnen mit Wasser mit Kohlendioxyd behandelt wird. Es fallen weiße Flocken vom unscharfen Schmp. 120—130° aus. Aus verdünntem Alkohol flache Nadeln vom Schmp. 139—140°, die durch Mischprobe mit dem durch Verseifen aus dem 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VII) erhaltenen Präparat als 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII) identifiziert werden können.

Die vom Umkrystallisieren des rohen Reaktionsproduktes hinterbliebene Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten ein mit farblosen Nadeln durchsetztes, zähes, braunes Öl, das mit Äther aufgenommen und unter vermindertem Druck fraktioniert wird. Als Hauptfraktion geht 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) als gelbes, dickes Öl vom Sdp. 198—200° bei 12 mm Druck über. Die Identifizierung erfolgte wie üblich durch Oximierung. Zwischen 200° und 220° geht ein noch wesentlich zäheres gelbes Öl über, vermutlich 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon, das durch die Oximierung auch im Hauptlauf nachgewiesen werden kann.

Der Versuch verlief in gleicher Weise, wenn man das Gemisch von 1,3,4-Xylylbenzoat und Aluminiumchlorid über Nacht stehen ließ und dann langsam im Verlauf von 4 Stunden auf 120° erhitzte.[1])

4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon

p-Xylenol-methyläther wird in sehr guter Ausbeute aus p-Xylenol und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten.

Das Keton wird in üblicher Weise nach Friedel und Crafts dargestellt: 10 g p-Xylenol-methyläther, 11 g Benzoylchlorid und 15 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Die anfangs recht lebhafte Reaktion ist nach $^3/_4$ Stunden völlig beendet. Das Keton, das von P. Bartolotti und A. Linari[2]) unter der Bezeichnung „Methyläther des Benzo-1,4-xylenols-2“ als zähe, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 194°

[1]) K. v. Auwers, H. Bundesmann u. F. Wieners, Ann. Chem. **447**, 175 (1926). [2]) Gazz. chim. Ital. **32** (I), 497 (1902).

bis 195° bei 10 mm Druck beschrieben wird, siedet unter 12—13 mm Druck bei 202—204°. Beim Stehen sowie beim Anreiben mit etwas Alkohol erstarrt es zu farblosen Nädelchen vom Schmp. 58—59°, die aus Petroläther umkrystallisiert werden und dann konstant bei 60—61° schmelzen. Spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 9,5 g.

4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon (X)

9,5 g 4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon werden in Eisessiglösung mit 20 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd fällt das 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon in blaßgelben Nädelchen vom Schmp. 160—161° aus. Aus Benzol–Ligroin farblose Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkt 166—167°, die in Äther, Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Ausbeute 5 g.

0,0982 g gaben 0,2863 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$ (226,2):		Gefunden:
C	79,62	79,54 %
H	6,24	6,47 „

Das Keton ist jedenfalls identisch mit den von P. Bartolotti und A. Linari[1]) beschriebenen „Benzo-1,4-xylenol-2“ vom gleichen Schmelzpunkt. Doch schmolz ein nach den Angaben der genannten Verfasser[1]) aus unserem Keton dargestelltes Acetylderivat konstant bei 57—58°, während jene den Schmelzpunkt zu 62—62,5° angegeben haben.

2,7 g = 28 % des Ausgangsmaterials wurden unverseift zurückgewonnen.

II. Über asymmetrische o,o′-substituierte Benzophenone und ihre Oxime (bearbeitet von A. Wächterowitz)[2])

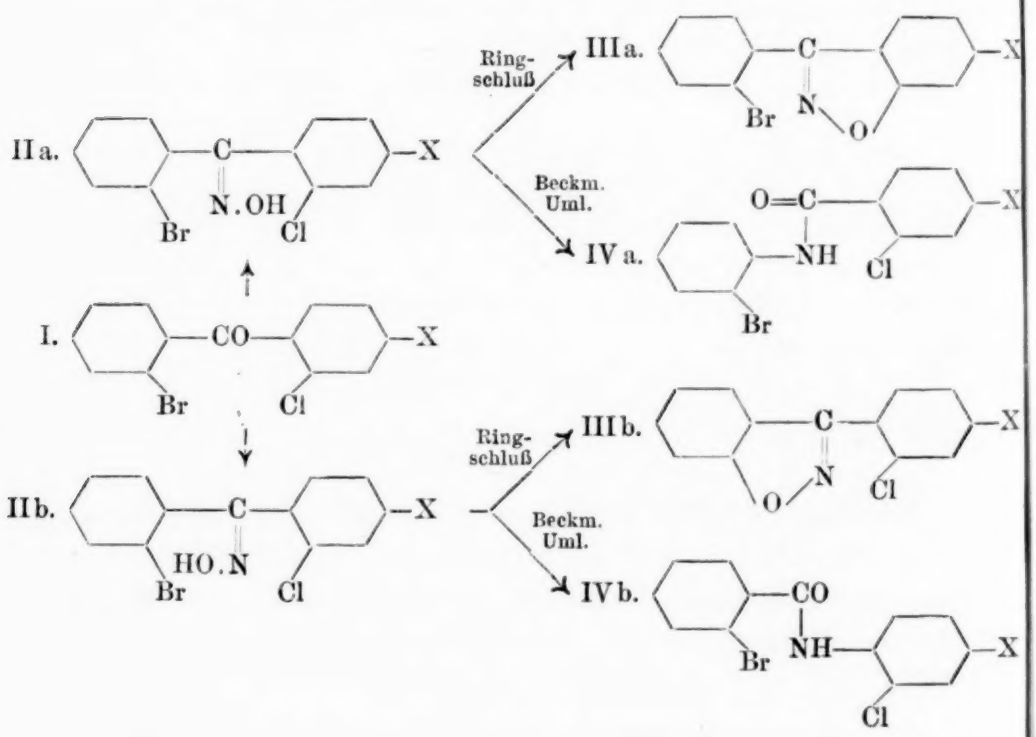
Alle bisherigen Versuche[3]), die Konfiguration von Benzophenonoximen durch ihre Neigung zu Ringschlüssen unter Be-

[1]) Gazz. chim. Ital. 32 (I), 494 (1902).

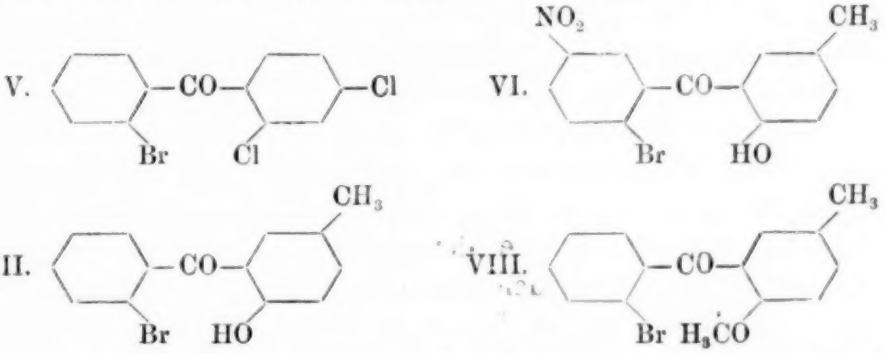
[2]) Vgl. Inauguraldissertation von A. Wächterowitz, Tübingen 1927.

[3]) Mit einer Ausnahme, von der unten noch die Rede sein wird.

teiligung des o-ständigen Substituenten im Benzolkern zu ermitteln, sind mit Oximen ausgeführt worden, in denen nur in einem Kern die o-Stellung substituiert war. Die einseitige o-Substitution hat aber fast stets die unangenehme Folge, daß von den beiden möglichen stereoisomeren Oximen nur das eine faßbar ist. Es war zu erwarten, daß dieser lästige Effekt durch beiderseitige o-Substitution wieder zum Verschwinden gebracht würde. Sorgte man außerdem dafür, daß trotzdem das Benzophenon unsymmetrisch war, und traf die Auswahl der o-Substituenten so, daß beide imstande waren, mit der Oximidogruppe unter Ringschluß zu reagieren, so bestand die Hoffnung, daß nicht nur das Oxim in beiden stereoisomeren Formen zu isolieren war, sondern auch, daß diese beiden Formen sich einerseits durch ihr Verhalten bei der Ringschließung (Bildung zweier verschiedener Ringe) und andererseits durch die Produkte der Beckmannschen Umlagerung voneinander unterscheiden und miteinander vergleichen lassen würden. Die gedachte Reaktionsfolge wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß eine ganze Reihe o,o'-substituierter unsymmetrischer Benzophenone bekannt sind[1]); sie sind aber alle entweder sehr schwer zugänglich oder für unsere Zwecke nicht geeignet. Wir haben daher für unsere Versuche eine Reihe von Benzophenonen neu dargestellt; es sind die folgenden: 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon (V), 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (VI), 2-Brom-2'-oxy-5'methyl-benzophenon (VII) und 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (VIII).



Das erstgenannte Keton (V) schien von vornherein für unsere Zwecke am geeignetsten zu sein, denn es entspricht genau der Formel I, und man konnte hoffen, daß die Reaktionsfolge I—IVa bzw. IVb sich an ihm verwirklichen lassen würde. Leider ist das aber nicht der Fall. Schon die Oximierung macht die größten Schwierigkeiten. Daß doppelte (ein- oder beiderseitige) o-Substitution in Benzophenonen vielfach die Oximierung erschwert, ist bekannt; weder 2,4,6-Trimethyl-[2]), noch 2,2',4'-Trimethyl-[3]), noch 2,4,2',4'-Tetra-methyl-benzophenon[4]) haben sich in Oxime überführen lassen; die Methylgruppe wirkt also sehr stark hindernd. Auch von allen bekannten o,o'-dihalogen-substituierten Benzophenonen [z. B. 2,5,2',5'-[5]) und 2,4,2'4'-Tetrachlor-[6]), 2,2'-Dijod-[7]) und 2,2'-Di-

[1]) Eine Übersicht findet man in der Dissertation von A. Wächterowitz, S. 10 u. 11.

[2]) A. Hantzsch, Ber. **23**, 2772 (1890).

[3]) A. W. Smith, Ber. **24**, 4050 (1891).

[4]) J. Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**, 286 (1907).

[5]) J. F. Norris u. E. H. Green, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 498 (1901).

[6]) J. Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**, 9 (1908).

[7]) G. Heyl, dies. Journ. [2] **60**, 447 (1899).

brom-4′-methoxy-benzophenon[1])] sind Oxime nicht beschrieben. Dementsprechend ließ sich nun auch unser Keton V auf keine Weise in ein Oxim umwandeln. Wohl gelang es schließlich durch stundenlanges Kochen mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, das Hydroxylamin zur Reaktion zu bringen, aber die Umsetzung ging unter diesen energischen Bedingungen gleich über die erste Phase (IIb, X = Cl) hinaus, unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstand das Indoxazen (IIIb, X = Cl). Ob auch das isomere Indoxazen (IIIa, X = Cl) entstanden war, ließ sich nicht mit aller Sicherheit feststellen. Die Mutterlauge des 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazens (IIIb) enthielt ein Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war; die Analyse des Öls sprach dafür, daß es neben nur noch wenig unverändertem Keton und viel Dichlorindoxazen auch beträchtliche Mengen 3-(2-Bromphenyl)-6-chlor-indoxazen (IIIa, X = Cl) enthielt. In äußerst geringer Menge war außerdem ein alkalilöslicher, stickstoffreier Stoff entstanden, der Analyse nach ein Brom-chlor-oxy-benzophenon; wir nehmen an, daß durch das lange Kochen mit Alkali das Chloratom in 4′-Stellung, das durch die p-ständige Carbonylgruppe etwas aufgelockert ist, gegen Hydroxyl abgetauscht worden ist und halten die Formel IX für die wahrscheinlichste.

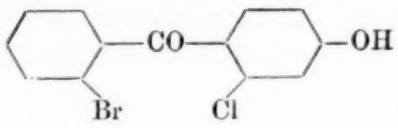
Nach diesen Erfahrungen sahen wir von der Untersuchung weiterer o,o′-Dihalogen-benzophenone ab und wandten uns o-Halogen-o′-oxy- und -methoxy-benzophenonen zu. Im Gegensatz zu Methylgruppen und Halogenatomen scheinen Hydroxyl- und Alkoxylgruppen in o-Stellung die Leichtigkeit der Oximierung nicht zu beeinträchtigen; so lassen sich z. B. 2,2′-Dioxy- und 2,2′-Dimethoxy-benzophenon[2]) ohne Schwierigkeit in Oxime umwandeln. Da ein einziges o-ständiges Halogenatom eine sichtbare Erschwerung der Oximbildung nicht veranlaßt, so war zu hoffen, daß auch ein o-Brom-o′-oxy-benzophenon sich leicht oximieren lassen würde. Das erste Keton dieser Art, das wir untersuchten, war das 2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (VI); außer den beiden notwendigen Gruppen hatten wir also noch

---

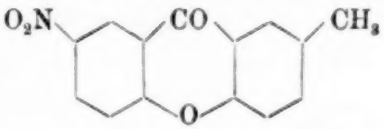
[1]) O. Diels u. F. Bunzl, Ber. **38**, 1497 (1905).
[2]) C. Graebe u. A. Feer, Ber. **19**, 2610 (1886).

eine Nitrogruppe in p-Stellung zum Bromatom eingeführt, um das Brom reaktionsfähiger zu machen, und das Methyl in p-Stellung zur Hydroxylgruppe war notwendig, um die Darstellung nach Friedel und Crafts (aus 2-Brom-5-nitrobenzoylchlorid und p-Kresol-methyl-äther; wegen Besetzung der p-Stellung kann der Benzoylrest nur in o-Stellung zum Phenolsauerstoff eintreten) zu ermöglichen. Die Erwartung wurde insofern erfüllt, als sich das Keton in saurer Lösung tatsächlich sehr gut oximieren ließ, aber es ließ sich auf diese Weise nur eine Form gewinnen. Um auch die stereoisomere Form zu erhalten, mußten auch in alkalischer Lösung Oximierungsversuche vorgenommen werden. Dabei zeigte sich aber, daß unser Keton gegen Alkalien äußerst empfindlich ist; es spaltet schon in der Kälte rasch Bromwasserstoff ab und geht in ein Xanthon (X) über. Durch die Einführung der Nitrogruppe war also das Bromatom über das gewünschte Maß hinaus reaktionsfähig geworden. Die Neigung zur Xanthon-

IX.

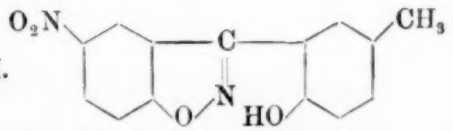


X.

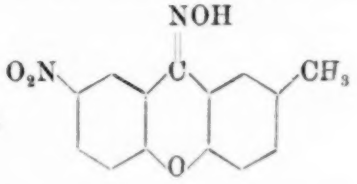


bildung erwies sich auch noch in anderer Hinsicht als außerordentlich störend: Das erhaltene Oxim spaltete zwar mit Alkali ebenfalls schon in der Kälte Bromwasserstoff ab; aber die Konstitution des entstandenen Ringsystems ist durchaus nicht von vornherein klar, es kann ein Indoxazen (XI) sein oder ein Xanthonoxim (XII), je nachdem ob der 5-Ring sich

XI.



XII.



leichter bildet oder der 6-Ring. Wir haben versucht, zwischen beiden Formen dadurch zu entscheiden, daß wir das Oxim XII aus dem Xanthon X direkt darstellen wollten; aber leider wird dieses Xanthon durch Hydroxylamin unter keinen Umständen verändert, ebensowenig wie das einfache Xanthon selbst[1]),

[1]) E. Spiegler, Ber. **17**, 808 (1884).

dessen Oxim nur auf einem Umweg, über das Xanthion, zugänglich ist.[1]) — Die Eigenschaften des Bromwasserstoff-Abspaltungsproduktes (XI oder XII) an und für sich lassen einen direkten Schluß auf die Konstitution nicht zu. Es ist eine farblose Substanz, die sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst; aber die Alkalilöslichkeit kann ebensogut durch das Phenol- wie durch das Oxim-hydroxyl bedingt sein. Da somit die Entscheidung zwischen XI und XII auf einfache Weise nicht möglich war, haben wir auf die Beweisführung ganz verzichtet. Das Keton VI hatte nämlich mittlerweile für uns an Interesse sehr wesentlich verloren, nicht nur deshalb, weil die Gewinnung beider stereoisomerer Oxime nicht gelang, sondern es kam noch hinzu, daß auch die Beckmannsche Umlagerung Schwierigkeiten machte: Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei niederer Temperatur blieb das Oxim zum großen Teil unverändert, der Rest lieferte ein für die nähere Untersuchung wenig geeignetes phosphorhaltiges Produkt.

Ebensowenig erfolgreich waren unsere Versuche mit dem dritten Keton, das wir in Angriff nahmen, dem 2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (VII). Infolge Fehlens der Nitrogruppe ist dieses Keton zwar viel weniger empfindlich gegen Alkalien, es löst sich in kalter Natronlauge unverändert und wird erst beim Kochen in 2-Methylxanthon (XIII) umgewandelt. Die Oximierung gelingt in saurer Lösung leicht, es entsteht aber auch nur ein einziges Oxim; in alkalischer Lösung wirkt Hydroxylamin in der Kälte nicht ein und in der Hitze wird wieder nur Xanthon gebildet. Phosphorpentachlorid reagiert mit dem Oxim ebenso unglatt wie mit dem nitrierten Oxim. Deshalb wurden auch die Versuche mit diesem Oxim abgebrochen.

Die Störungen, die bei den beiden zuletzt besprochenen Benzophenonen durch das unerwünschte Reagieren des Bromatoms mit der Hydroxylgruppe des anderen Kerns veranlaßt waren, mußten sich ausschalten lassen, wenn man die Hydroxylgruppe durch die Methoxylgruppe ersetzte. Eine direkte Methylierung von VI erwies sich indessen als unmöglich; eine Methylierung in alkalischer Lösung kam von vornherein wegen

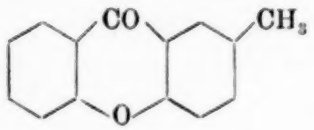
[1]) C. Graebe u. P. Roeder, Ber. 32, 1690 (1899).

der leichten Xanthonbildung nicht in Betracht und auch die Einwirkung von Diazomethan führte nicht zum Ziel, wie ja bekanntlich ganz allgemein phenolische Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe mit Diazomethan nur schwer oder gar nicht reagieren.[1]) Dagegen gelang die Umwandlung des nicht nitrierten Ketons (VII) in 2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenon (VIII) mit Dimethylsulfat und Natronlauge in der Kälte ohne Schwierigkeiten.

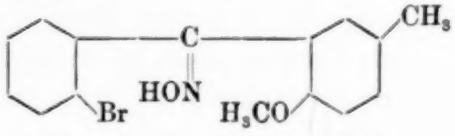
Dieses Methoxy-benzophenon VIII entsprach endlich, jedenfalls bis zu einem gewissen Grade, unseren Anforderungen. Es ließ sich sowohl in saurer als in alkalischer, sowie in neutraler Lösung oximieren. Bei allen Methoden wurde indessen stets dasselbe Oxim vom Schmp. 193° (XIV) erhalten. Man wird daraus den Schluß ziehen müssen, daß bei diesem Oxim die stereochemischen Gleichgewichtsverhältnisse derart sind, daß eine Form stark begünstigt ist.

Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali entsteht 3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen (XV), daraus ist die Konfigurationsformel XIV (syn-Stellung des Oxim-

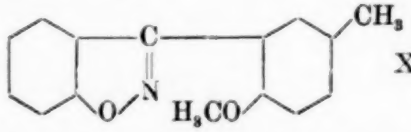
XIII.



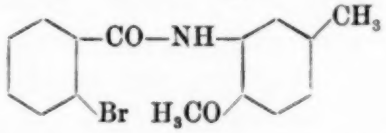
XIV.



XV.



XVI.



hydroxyls zum o-bromsubstituierten Kern) abzuleiten. Die Beckmannsche Umlagerung liefert das 2-Methoxy-5-methyl-anilid der o-Brombenzoesäure (XVI), in Bestätigung der neuen Auffassung vom Verlauf dieser Umlagerung (Platzwechsel der nichtbenachbarten Atomgruppen).

Das Ergebnis steht in vollkommener Übereinstimmung damit, daß alle bisher untersuchten o-Halogen-benzophenonoxime in der syn-(o-Halogen-phenyl)-form vorliegen und zwar ausschließlich in dieser; offenbar übt o-ständiges Halogen eine sehr starke Anziehungskraft auf das Oximidohydroxyl aus. Die

[1]) Vgl. Houben-Weyl, Die Methoden der org. Chemie, Leipzig 1923, III, 124.

Methoxylgruppe in der o-Stellung des anderen Kerns sollte eigentlich dieser Anziehungskraft des Halogens entgegenwirken; auf dieser Annahme war ja gerade unser Arbeitsplan aufgebaut. Aber die Wirkung des o-ständigen Methoxyls scheint eben viel geringer zu sein als die des Halogens; es kommt hinzu, daß Methylgruppen in m-Stellung im Verein mit einer Hydroxylgruppe (und Methoxylgruppe?) in o-Stellung zum Ketocarbonyl auf das Oximidohydroxyl offenbar eine abstoßende Kraft ausüben, wie in der voranstehenden Mitteilung ausgeführt ist. Wir kommen also auch hier wieder zu dem Schluß, daß die Bedingungen, die die Konfiguration der Oximidogruppe beeinflussen, komplizierter Natur sind; in den Benzophenonoximen dürften zwar die o-Substituenten einen besonders starken Einfluß ausüben, doch ist auch die Rolle der anderen Substituenten keineswegs zu vernachlässigen und vor allem ist die Natur des Substituenten von sehr großer Bedeutung. Bezüglich der Anziehungskraft kann man nach dem bis jetzt vorliegenden Material folgende Regel aufstellen: Halogen und Carboxyl > Hydroxyl und Methoxyl > Aminogruppe > Methyl. Der relativ geringe Einfluß der Methylgruppe ergibt sich nicht nur daraus, daß beide möglichen o-Methyl-benzophenonoxime existieren, sondern auch aus der früher von J. Meisenheimer und H. Meis festgestellten Tatsache, daß 2′,4′-Dimethylbenzophenon-2-carbonsäure nur ein einziges Oxim liefert, bei dem das Oximhydroxyl zu der Carboxylgruppe hingewendet ist.

Versuchsteil

I. 2-Brom-2′,4′-dichlorbenzophenon (V)

Das Keton wurde nach der Friedel-Craftsschen Reaktion aus o-Brom-benzoylchlorid und m-Dichlorbenzol dargestellt.

Die erforderliche o-Brombenzoesäure gewannen wir nach der von C. Graebe[1]) gegebenen Vorschrift mit dem Unterschied, daß die Anthranilsäure zunächst diazotiert und dann die Diazoniumlösung zu der heißen Kupferbromürlösung gegeben wurde. Hierbei fiel die o-Brombenzoesäure sofort in nahezu reinem Zustande (Schmp. 148°) aus und

[1]) Ann. Chem. 276, 56 (1893).

wurde ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet. Ausbeute 90—92% der Theorie.

Die Überführung der o-Brombenzoesäure in das Chlorid geschah sowohl durch Thionylchlorid als auch durch Phosphorpentachlorid. Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden gleich gut (90—95% der Theorie). Das Rohprodukt wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bzw. des Phosphoroxychlorids durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Sdp. 131° bei 19 mm Druck (Badtemperatur 170—175°).

Das m-Dichlorbenzol wurde uns von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

Darstellung des Ketons

Zu einer Lösung von 14 g m-Dichlorbenzol und 21 g o-Brombenzoylchlorid (je $^1/_{10}$ Mol) in 40 ccm Schwefelkohlenstoff fügt man 21 g (0,15 Mol) gepulvertes Aluminiumchlorid. Da in der Kälte nur eine äußerst schwache Reaktion eintritt, wird auf dem Wasserbade erhitzt, wobei aber auch keine stürmische, sondern nur eine eben sichtbare Chlorwasserstoffentwicklung erfolgt. Nach 16stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch noch mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und leitet zur Entfernung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs und des nicht in Reaktion getretenen m-Dichlorbenzols eine Stunde lang Wasserdampf hindurch. Das nichtflüchtige, schwere gelbe Öl nimmt man in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung erst mit Wasser, dann zur Entfernung von o-Brombenzoesäure mehrmals mit Natronlauge. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert, die Hauptmenge geht unter einem Druck von 20 mm bei 227—228,5° über. Ausbeute an Reinprodukt: 13,5 g = 43% der Theorie.

Das Keton war zunächst ein ganz schwach gelbgefärbtes Öl von sehr dickflüssiger Beschaffenheit, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach einem Jahre setzte dann von selbst eine langsam verlaufende Krystallisation ein, bis schließlich das ganze Öl vollständig zu einer weißen Krystallmasse erstarrt war. Die Krystalle sind in allen üblichen

Lösungsmitteln leicht löslich und schmelzen bei 33—34°; zur Analyse diente das Öl.

0,2570 g gaben 0,4430 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.
0,1835 g „ 0,2630 g AgCl + AgBr; 0,2032 g des Gemisches gaben 0,1843 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_7OCl_2Br$ (330,0):		Gefunden:
C	47,30	47,03 %
H	2,13	2,05 „
Br	24,22	24,00 „
Cl	21,49	21,47 „

Wie man sieht, verläuft die Reaktion durchaus nicht glatt, was in Übereinstimmung steht mit der oft gemachten Beobachtung, daß im Kern halogenierte Kohlenwasserstoffe bei der Friedel-Craftsschen Synthese nur schwer reagieren. In unserem Falle wurde selbst nach tagelangem Kochen des Reaktionsgemisches in Schwefelkohlenstofflösung fast die Hälfte des angewandten m-Dichlorbenzols unverändert zurückerhalten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde nicht vorgenommen, da nach Versuchen von M. Schöpff[1]) hierbei schlechte Ausbeuten zu erwarten waren, hervorgerufen durch tiefgreifende Veränderungen, die das Aluminiumchlorid bei der hohen Temperatur verursacht. Da das m-Dichlorbenzol ziemlich kostspielig ist, haben wir unsere Versuche also nicht nach dieser Richtung modifiziert; bei der von uns befolgten Methode waren zwar die Ausbeuten schlecht, aber wir konnten immerhin das nichtangegriffene m-Dichlorbenzol zurückgewinnen. — J. Böeseken[2]) hat allerdings 2,4-Dichlorbenzophenon in guter Ausbeute dargestellt, indem er Benzoylchlorid, m-Dichlorbenzol und Aluminiumchlorid ohne Zugabe von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel mehrere Stunden auf 110—140° erhitzte. Vielleicht läßt sich durch diese Modifikation, die im wesentlichen eine starke Erhöhung der Reaktionstemperatur bedeutet, auch bei unserem Keton die Darstellung verbessern, wobei aber zu beachten ist, daß Böeseken nur mit Benzoylchlorid, Schöpff hingegen, der die schlechten Ausbeuten beobachtete, mit halogenierten Benzoylchloriden arbeitete.

Bei der Synthese der Oxy-benzophenone (vgl. unten) konnten wir andererseits bestätigen, daß Phenoläther bei der Friedel-Craftsschen Synthese außerordentlich leicht reagieren. Ferner haben L. Gattermann[3]) und K. v. Auwers[4]) bei der Friedel-Craftsschen Synthese aus Phenoläthern und Säurechloriden prächtige, intensive, meist dunkelrote Färbung der Schwefelkohlenstoffschicht beobachtet. Auch bei uns trat diese intensive Färbung des Schwefelkohlenstoffs auf. Einigermaßen

---

[1]) Ber. **24**, 3767 (1891).
[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **27**, 15 (1908).
[3]) Ber. **23**, 1200 (1890).
[4]) Ber. **36**, 3891 (1903).

überraschend ist nur, daß die zunächst gebildeten Aluminiumverbindungen nicht in heftiger Reaktion[1]), sondern sehr ruhig, manchmal sogar erst beim Anwärmen, durch Wasser zersetzt wurden. Beachtenswert ist ferner die Tatsache, daß wir bei den Kondensationen mit p-Kresylmethyläther nicht die Äther der Benzophenone, sondern stets sofort die o-Oxy-benzophenone erhielten.[2])

Oximierungsversuche

Es gelang nicht, ein Oxim des Ketons darzustellen. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin in mineralsaurer, essigsaurer und neutraler Lösung, ferner in Pyridin und beim Erhitzen im Einschmelzrohr wurde als Hauptprodukt immer ein Öl erhalten, feste Stoffe entstanden nur spurenweise. Das Öl war alkaliunlöslich und bestand sicherlich aus unverändertem Keton, da es denselben Siedepunkt wie dieses besaß. Nur in alkalischer Lösung trat eine Umsetzung ein, doch führte auch diese nicht zu dem gewünschten Oxim:

Eine Lösung von 16,1 g Keton in 300 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit 10,2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 35 ccm Wasser und 24,3 g Ätzkali in 40 ccm Wasser (Molverhältnis 1 : 3 : 9) versetzt, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann noch 17 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Alkohol zum größten Teil ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausfallende Öl ebenfalls mit Äther aufgenommen.

Im folgenden sei zunächst die Aufarbeitung des alkalilöslichen Öles beschrieben: Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers hinterbleiben 6 g einer zähen, schwarzbraunen Masse. Dieser Rückstand wird in wenig warmem Benzol gelöst, beim Erkalten scheidet sich ein Brei von Krystallen aus. Er wird abgesaugt und das anhaftende Öl durch wenig kaltes Benzol herausgewaschen. Der Filterrückstand ist schwach gelbbraun gefärbt, feinkrystallin (1,2 g), Schmp. 140—142°, in der Mutterlauge bleibt eine dunkle, zähe, wenig einladend aussehende Masse. Nach zweimaligem Um-

[1]) L. Gattermann, Ber. 23, 1201 (1890).
[2]) Vgl. die voranstehende Mitteilung.

lösen aus Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 158—160°, doch fängt die Substanz schon bei 153° an zu sintern; daran wird durch weiteres Umkrystallisieren nichts mehr geändert. Schwachbraune, kleine Nadeln, die zu warzenförmigen Krystalldrusen vereinigt sind und in Alkohol, Äther und Essigester leicht, in kaltem Benzol weniger, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer löslich sind.

5,010 mg gaben 9,480 mg CO_2 und 1,21 mg H_2O.
0,1718 g „ 0,1735 g AgCl + AgBr; 0,1645 g des Gemisches gaben 0,1432 g AgCl.

Die Analysenresultate stimmen annähernd auf die Formel eines Brom-chlor-oxy-benzophenons (IX):

Berechnet für $C_{13}H_8O_2BrCl$ (311,4):		Gefunden:
C	50,11	51,62 %
H	2,58	2,70 „
Br	25,66	23,51 „
Cl	11,39	11,29 „

Das bei der Oximierung in alkalischer Lösung erhaltene alkaliunlösliche, in Äther aufgenommene Öl (9 g) wird nach dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck bei 212—214°, ist also ähnlich dem des Ketons. Sonst aber unterscheidet sich das Öl vom Keton durch seine viel größere Zähflüssigkeit; nach 5 Monaten war es zum Teil erstarrt. Als sich die Menge der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr vermehrte, wurde der Krystallbrei auf Ton aufgestrichen. Es wurden 0,8 g fast farblose Krystalle vom Schmp. 72° erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazen rein in Form von langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78°.

0,1403 g gaben 7,1 ccm trockn. N bei 23° und 733 mm.
0,1162 g „ 0,1251 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_7ONCl_2$ (264,1):		Gefunden:
N	5,31	5,63 %
Cl	26,86	26,63 „

Das erhaltene Halogensilber erlitt beim Behandeln mit Chlor keinen Gewichtsverlust, war also vollkommen bromfrei.

Die zur Reinigung der Krystalle benutzten Tonscherben wurden mit Äther extrahiert und das aus dem Äther isolierte

Öl abermals im Vakuum destilliert (Sdp. 218—226° bei 17 mm Druck). Dieses Öl war noch keine einheitliche Verbindung; nach mehrmonatigem Stehen hatte sich wieder eine geringe Menge Krystalle abgeschieden, die durch Mischprobe als Dichlorphenylindoxazen erkannt wurden. Der nicht erstarrte Teil des Öls wurde analysiert:

0,1960 g gaben 7,2 ccm trockn. N bei 22° und 734 mm.

0,2356 g „ 0,2482 g AgBr + AgCl; 0,2332 g des Gemisches gaben 0,2210 g AgCl.

	(Bromphenyl)-chlorindoxazen	(Dichlorphenyl)-indoxazen)	
Ber. für	$C_{13}H_7ONBrCl$ (308,5):	$C_{13}H_7ONCl_2$ (264,1):	Gef.:
N	4,54	5,30	4,10 %
Br	25,90	—	9,91 „
Cl	11,49	26,86	20,29 „

Nach dem Analysenergebnis muß man annehmen, daß das Öl zum größten Teil noch aus Dichlorphenylindoxazen bestand, dem etwas unverändertes Keton und erhebliche Mengen Bromphenyl-chlor-indoxazen beigemengt waren.

II. 2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (VI)

Darstellung des Ketons

Zu einer Lösung von 52,8 g 2-Brom-5-nitro-benzoylchlorid und 24,4 g p-Kresyl-methyläther in 350 ccm Schwefelkohlenstoff werden 28 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt (äquimolekulare Mengen). Schon in der Kälte setzt sofort eine sehr lebhafte Salzsäureentwicklung ein und gleichzeitig scheidet sich im Kolben eine rote, harzartige Masse ab. Wenn nach ungefähr einstündiger Einwirkung in der Kälte die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt, wird noch 2—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung ganz schwach geworden ist. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade ab und versetzt den roten Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Manchmal tritt in der Kälte keine Zersetzung der Aluminiumverbindungen ein; in diesem Falle wird auf dem Wasserbade schwach angewärmt, worauf die dunkelrote, zähe Masse langsam zu einem gelben, pulvrigen Brei zerfällt. Durch das Reaktionsgemisch wird

eine halbe Stunde Wasserdampf geleitet und nach dem Erkalten die fest gewordene Masse von der Aluminiumchloridlösung abfiltriert. Ausbeute an Rohprodukt: 66,5 g (fast quantitativ), Schmp. 135—146°.

Zur Reinigung wird das Keton aus 2 Liter Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute an Reinprodukt: 43,5 g = 65%, Schmp. 151—152°.

Aus der Mutterlauge können noch 9 g eines weniger reinen Produktes gewonnen werden; der dann noch in der Mutterlauge verbleibende Rest fällt beim weiteren Einengen ölig aus und wurde nicht weiter untersucht.

Das Keton bildet blaßgelbe, feine Nädelchen, die in Äther sehr schwer, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Durch Alkalien wird es sofort in ein Xanthonderivat verwandelt.

0,1664 g gaben 0,3029 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.
0,2082 g „ 7,9 ccm trockn N bei 16° und 727 mm.
0,2018 g „ 0,1128 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4NBr$ (336,1):		Gefunden:
C	50,01	49,66%
H	3,00	3,24 „
N	4,17	4,29 „
Br	23,78	23,79 „

2-Methyl-7-nitro-xanthon (X)

0,2 g Keton werden in 10 ccm heißem Alkohol gelöst und zu der heißen, schwach gelben Lösung einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Die Lösung färbt sich intensiv rotbraun (Salzbildung!), aber sehr bald tritt vollkommene Entfärbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines weißen Niederschlages (Xanthon) ein. Dieser wird abfiltriert, Schmp. 224°, Ausbeute quantitativ.

Derselbe Stoff entstand, als versucht wurde, das Keton in methylalkoholischem Kali zu lösen, und ein anderes Mal, als eine ätherische Lösung des Ketons mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde; bei letzterer Gelegenheit wurde eine größere Menge des Xanthons gewonnen.

Die Substanz bildet farblose, flache, glänzende Nadeln und ist in Äther und Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

0,1652 g gaben 0,3976 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.
0,1456 g „ 7,3 ccm trockn. N bei 19° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_9O_4N$ (255,2):		Gefunden:
C	65,87	65,66 %
H	3,55	3,71 „
N	5,49	5,69 „

0,1 g 2-Methyl-7-nitro-xanthon wurden mit 5 ccm 10 prozent. methylalkoholischem Kali 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierbei trat bald Braunfärbung ein, und die Substanz ging allmählich in Lösung. Mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser verdünnt blieb die Lösung klar, erst beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein Niederschlag vom Schmp. 146—148° aus. Die Substanz wurde nicht näher untersucht, stellt ihrer Bildungsweise nach aber sicher 2,2′-Dioxy-5-nitro-5′-methyl-benzophenon dar.

2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenonoxim

Kochen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Zugabe von Natriumacetat oder von Bariumcarbonat ließ das Keton im wesentlichen unverändert. In alkalischer Lösung war wegen der großen Empfindlichkeit des Ketons gegen Alkalien eine Oximierung von vornherein ausgeschlossen. Schließlich wurde das Oxim durch Erhitzen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat im Einschmelzrohr erhalten:

5 g Keton werden mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) und 50 ccm Alkohol 18 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das eine klare, gelbe Lösung darstellt, wird so lange mit Wasser versetzt, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nach mehrstündigem Stehen wird er abgesaugt, Ausbeute fast quantitativ.

Aus Benzol schwach gelbe, ziemlich grobkörnige Krystalle vom Schmp. 218°, die in Alkohol sehr leicht, in Benzol und Eisessig weniger leicht, in Petroläther gar nicht löslich sind.

0,1510 g gaben 0,2651 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.
0,1427 g „ 10,6 ccm trockn. N bei 23° und 740 mm.
0,2006 g „ 0,1093 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4N_2Br$ (351,1):		Gefunden:
C	47,87	47,89 %
H	3,15	3,48 „
N	7,98	8,34 „
Br	22,76	23,19 „

Verhalten des Oxims gegen Natronlauge: Eine Lösung von 5 g Oxim in 50 ccm kaltem Alkohol wird mit 50 ccm Natronlauge versetzt. Dabei färbt sich die Lösung rotbraun, eine Abscheidung tritt zunächst nicht ein. Nach zweistündigem Stehen aber ist das Ganze zu einem Brei erstarrt, der abgesaugt und mit Natronlauge nachgewaschen wird. Der braune Niederschlag wird dann in heißem Wasser gelöst und die klare gelbe Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Hierbei tritt Entfärbung der Lösung ein unter Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Aus Eisessig erhält man farblose, ziemlich große Nadeln vom Schmp. 148°, die in Äther und Benzol sehr leicht löslich sind. Die Löslichkeit in kaltem Methylalkohol und Ligroin ist geringer, in den heißen Lösungsmitteln wieder größer. Die Verbindung stellt entweder ein Indoxazen- oder ein Xanthonderivat (XI oder XII) dar (vgl. theoretischen Teil). Ausbeute 3,6 g = 93% der Theorie.

0,1054 g gaben 0,2402 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.
0,1223 g „ 11,6 ccm trockn. N bei 22° und 729 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2$ (270,2):		Gefunden:
C	62,21	62,17 %
H	3,73	4,03 „
N	10,37	10,53 „

Versuche, das Oxim mit Phosphorpentachlorid nach Beckmann umzulagern, waren nicht von Erfolg gekrönt: Als 0,5 g Oxim in Ätherlösung bei 0° mit 0,5 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht wurden, waren nach $^1/_2$ stündigem Stehen noch 0,3 g unverändert, der Rest war in ein sodalösliches, wahrscheinlich phosphorhaltiges Öl umgewandelt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und daher nicht näher untersucht wurde.

Über Umlagerungsversuche mit konzentrierter Schwefelsäure und Beckmannschem Gemisch vergleiche man die Dissertation von A. Wächterowitz (S. 39).

III. 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (VII)

Darstellung des Ketons

Zu 14 g Aluminiumchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man allmählich ein Gemisch von 12,2 g p-Kresyl-methyl-

äther und 22,5 g o-Brombenzoylchlorid (je $^1/_{10}$ Mol) hinzu. Es setzt sofort in der Kälte eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein und das Aluminiumchlorid geht dabei zum größten Teil in Lösung; später scheidet sich eine rotbraune, gallertartige Masse ab. Nachdem man schließlich noch 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit 100 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und gelinde erwärmt. Nach vollendeter Zersetzung leitet man eine halbe Stunde lang Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch, gießt dann die wäßrige Aluminiumchloridlösung von dem ausgeschiedenen schweren, rotbraunen Öle ab, nimmt letzteres in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verbleibt beim Verdampfen des Äthers ein tiefrotes Öl, das beim Erkalten ziemlich rasch krystallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man schwach gelbe, große Krystalle vom Schmp. 78,5°, die in Äther sehr leicht, in Ligroin und Alkohol etwas schwerer löslich sind. Ausbeute an Rohprodukt: 27,3 g (94% der Theorie), an reinem Keton 23 g (80% der Theorie).

0,1366 g gaben 0,2868 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
0,1965 g „ 0,1289 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Br$ (291,1):		Gefunden:
C	57,74	57,28 %
H	3,81	3,98 „
Br	27,46	27,91 „

Verhalten des Ketons gegen Alkalien: Löst man das Keton in Alkohol und fügt Natronlauge hinzu, so geht zunächst die schwach gelbe Farbe der Ketonlösung in ein deutlicheres Gelb über. Nach einigem Stehen scheiden sich gelbe Nadeln ab, die auch in heißem Wasser schwer löslich sind. Diese Nadeln sind das Natriumsalz des unveränderten Ketons.

Methylalkoholisches Kali greift in der Kälte das Keton ebenfalls nicht an: Es bildet damit nur ein Kaliumsalz, das etwas leichter löslich ist als das Natriumsalz.

In der Hitze wird das Keton dagegen von Alkalien, in geringem Grade sogar schon von Sodalösung, unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt.

2-Methyl-xanthon (XIII)

2 g 2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon werden mit 7 ccm 30 prozent. methylalkoholischem Kali übergossen. Hierbei bildet sich das gelbe Kaliumsalz des Ketons, das in der vorhandenen Menge Alkohol zum größten Teil ungelöst bleibt und deshalb durch Zusatz von 10 ccm Alkohol in Lösung gebracht wird. Die klare gelbe Lösung wird dann 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht; beim Kochen scheidet sich allmählich Kaliumbromid ab, nach dem Erkalten ist das Ganze zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Dieser wird abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen, wobei die Krystalle vollkommen weiß werden. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser gewinnt man noch eine geringe Menge der gleichen Substanz. Die abfiltrierten Krystalle stellen fast reines Xanthon dar. Ausbeute 1,15 g.

Säuert man die verdünnte Mutterlauge mit Salzsäure an, so erhält man durch Ausäthern 0,25 g unverändertes Keton zurück. 12 stündiges Kochen genügt also bei den oben angegebenen Bedingungen noch nicht, um das Keton quantitativ in Xanthon überzuführen.

Das 2-Methyl-xanthon läßt sich sehr gut aus Methylalkohol umkrystallisieren; es bildet vollkommen farblose, kurze, sehr dünne Nädelchen vom Schmp. 125,5°, die in Benzol und Äther sehr leicht, in Ligroin etwas schwerer, in kaltem Methylalkohol schwer, in heißem leicht löslich sind.

0,1436 g gaben 0,4197 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$ (210,2):		Gefunden:
C	79,97	79,74 %
H	4,79	5,02 „

C. Graebe[1]) hat bereits 2-Methyl-xanthon auf anderem Wege erhalten. Von Eigenschaften gibt er nur die Löslichkeit in Alkohol und den Schmelzpunkt an. Die Löslichkeit stimmt mit der von uns gefundenen überein, der Schmelzpunkt hingegen wird von Graebe mit 105° angegeben, so daß die Identität der Graebeschen Verbindung mit der unsrigen fraglich erscheint. Nach der Art der Entstehung kann aber kein

[1]) Ber. 19, 2612 (1886).

Zweifel sein, daß der von uns hier beschriebene Stoff die angegebene Konstitution besitzt.

2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenonoxim

Kocht man 2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat allein oder auch unter Zugabe von Natriumacetat, so bleibt das Keton unverändert. Läßt man es wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Hydroxylamin und überschüssiger Soda stehen, so zeigt sich ebenfalls keine Andeutung einer Oximbildung. Erhitzen in alkalischer Lösung ist wegen der Xanthonbildung ausgeschlossen.

Das Oxim muß daher durch Erhitzen in saurer Lösung im Rohr gewonnen werden: 5 g Keton werden mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 25 ccm Alkohol 15 Stunden im Rohr auf 130—135° erhitzt. Dann wird der Rohrinhalt mit viel Wasser versetzt und das dabei ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wird der Äther verdampft; das zurückbleibende, zähe Öl erstarrt erst beim Anreiben mit etwas Benzol. Das Rohprodukt vom Schmp. 137—138° wird durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt.

Schöne, ziemlich große, schwach gelbe Krystalle, die in Äther und Alkohol sehr leicht, in Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff schwerer, in Ligroin sehr schwer löslich sind. Die Krystalle, die man aus Benzol und Ligroin erhält, sind im Gegensatz zu denen aus Schwefelkohlenstoff sehr schlecht ausgebildet. Schmp. 144,5°. Ausbeute an rohem Oxim: 5,3 g (quantitativ), daraus 3,3 g reines und 0,9 g weniger reines Oxim.

0,1442 g gaben 0,2884 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.
0,1418 g „ 5,8 ccm trockn. N bei 17° und 727 mm.
0,1849 g „ 0,1144 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2NBr$ (306,1):		Gefunden:
C	54,91	54,56 %
H	3,95	4,13 „
N	4,57	4,60 „
Br	26,11	26,33 „

Umlagerungsversuche mit dem Oxim nahmen einen analogen Verlauf wie bei dem um die Nitrogruppe reicheren Oxim.

IV. 2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenon (VIII)

Darstellung des Ketons

29,1 g 2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon ($^1/_{10}$ Mol) werden in 200 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 8 g Natriumhydroxyd ($^2/_{10}$ Mol) in 130 ccm Wasser hinzugefügt. Aus dem Reaktionsgemisch beginnt sich nach einiger Zeit das gelbe Natriumsalz des Ketons abzuscheiden und bald ist das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Zu diesem gibt man unter Umschütteln allmählich 25,2 g Dimethylsulfat, dadurch wird der Brei immer dünner und dünner und nach ungefähr einer halben Stunde befindet sich im Kolben eine nur noch wenig trübe Flüssigkeit. Man kocht zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats kurz auf, destilliert den größten Teil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit viel Wasser und äthert das ausfallende Öl aus. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt ein gelbes Öl, das nach längerem Stehen zum größten Teil erstarrt. Das den Krystallen noch anhaftende Öl wäscht man mit wenig Petroläther heraus und reinigt das krystallinische Rohprodukt durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther.

2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenon bildet sehr schöne, große, vollkommen farblose Krystalle, oft in Form sechseckiger Platten vom Schmp. 50—51°. Sie sind in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich. Die Substanz hat große Neigung, sich aus ihrer Lösung in Petroläther ölig abzuscheiden. Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt 13 g = 43 % der Theorie.

Die Mutterlauge des Rohproduktes, das gelbe Öl, enthält neben geringen Mengen des Methoxyketons hauptsächlich unverändertes Oxyketon.

0,1566 g gaben 0,3373 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.
0,1668 g „ 0,1025 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2Br$ (305,1):		Gefunden:
C	59,02	58,76 %
H	4,29	4,52 „
Br	26,19	26,15 „

2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenonoxim (XIV)

Die üblichen Oximierungsmethoden liefern das Oxim verschieden rasch unter Bildung von mehr oder weniger Nebenprodukten. Am schnellsten führt die Oximierung in alkalischer Lösung zum Ziel; hierbei muß aber darauf geachtet werden, daß nicht zu lange erhitzt wird, da sonst aus dem entstandenen Oxim Indoxazen gebildet wird. Das Oxim ist unter allen Bedingungen das gleiche, auch bei sorgfältiger Verarbeitung der Mutterlaugen konnte ein isomeres Oxim nicht aufgefunden werden.

a) Oximierung in essigsaurer Lösung: 0,5 g Keton wurden mit 0,46 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol) und 0,58 g Natriumacetat in einem Gemisch von 10 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Während des Erhitzens schieden sich allmählich farblose Blättchen ab, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrte. Nach dem vollständigen Erkalten wurde abfiltriert, 0,3 g vom Schmp. 193°. Aus dem Filtrat wurden durch Verdünnen mit Wasser 0,2 g unverändertes Keton zurückerhalten.

b) Oximierung in neutraler Lösung: 0,5 g Keton wurden mit 0,46 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol), 0,7 g Bariumcarbonat und 18 ccm Alkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrat krystallisierte 0,1 g Oxim vom Schmp. 193° aus. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt. Da der hierbei ausfallende Niederschlag nicht einheitlich war, wurde er in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge wiederholt ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden noch 0,1 g Oxim vom Schmp. 193° und 0,2 g unverändertes Keton erhalten.

c) Oximierung im Rohr: 0,5 g Keton wurden mit 0,34 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 ccm Alkohol 4 Stunden im Rohr auf 145—155° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit viel Wasser versetzt und der klebrige Niederschlag abfiltriert. Durch Waschen mit wenig Äther wurde er pulvrig; 0,2 g Oxim vom Schmp. 193°. — Aus dem zum Waschen verwandten Äther wurde ein Öl isoliert, in das einige Nadeln eingebettet waren. Durch Behandeln mit Methylalkohol ging das Öl in Lösung, die zurückbleibenden Nadeln waren identisch mit dem Produkt,

das man bei der Beckmannschen Umlagerung aus dem Oxim erhält. Nach Verdampfen des Methylalkohols hinterblieb ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

d) Oximierung in alkalischer Lösung: 5 g Keton und 3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) werden in einem Gemisch von 40 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 6 g Natriumhydroxyd in 9 ccm Wasser hinzu (3 Mol Ätznatron auf 1 Mol Hydroxylaminchlorhydrat), dann wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine klare Lösung, die in 250 ccm Wasser gegossen wird. Die hierbei zunächst entstehende Trübung flockt beim Schütteln rasch zusammen und wird abfiltriert. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol erhält man 3,2 g reines Oxim (62% der Theorie).

Dem rohen Oxim ist immer eine ölige Substanz, das weiter unten beschriebene Indoxazen, beigemengt, dessen Menge desto größer ist, je länger erhitzt wird. Z. B. wurden nach 6 stündigem Kochen nur noch Spuren von Oxim erhalten, nach 4 stündigem 37%; das Hauptprodukt bestand in diesen Fällen aus Indoxazen.

Bei allen Oximierungsversuchen in alkalischer Lösung fand sich in dem alkalischen Filtrat des Rohproduktes eine Substanz, die bei 120—130° sehr unscharf schmolz, sie konnte wegen ihrer außerordentlich geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Nimmt man die Oximierung in alkalischer Lösung unter den oben geschilderten Bedingungen in der Kälte vor, um die Indoxazenbildung durch das Erhitzen zu vermeiden, so verläuft die Oximierung sehr langsam. Nach 52 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur waren nur 28,5% Oxim entstanden, der Rest des Ketons konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenonoxim krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, farblosen, glänzenden, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 193°, die in Methylalkohol und Chloroform ziemlich schwer (2,5 g in 250 ccm siedendem Chloroform), in Äther fast unlöslich sind. Die Alkalisalze erleiden durch Wasser Hydrolyse. Suspendiert man nämlich das Oxim in ganz wenig Alkohol, so geht es bei Zugabe

von konzentrierter Kalilauge in Lösung; verdünnt man dann mit dem gleichen Volumen Wasser, so fällt sofort wieder das Oxim aus.

I. 0,1414 g gaben 0,2887 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.
II. 5,003 mg „ 10,390 mg CO_2 und 1,95 mg H_2O.
0,1348 g „ 5,4 ccm trockn. N bei 19° und 725 mm.
0,1897 g „ 0,1132 g AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2NBr$ (320,1):	Gefunden: I.	II.
C	56,25	55,70	56,65 %
H	4,40	4,67	4,36 „
N	4,37	4,47	— „
Br	24,96	25,39	— „

Beckmannsche Umlagerung des 2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenonoxims

Eine Lösung von 2,5 g Oxim in 250 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung mit 2,5 g Phosphorpentachlorid versetzt, wobei das Phosphorpentachlorid ganz in Lösung ging. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde die Chloroformlösung mit Eiswasser versetzt, durchgeschüttelt und schließlich die Chloroformschicht abgetrennt. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Chloroform abdestilliert, es hinterblieb ein öliger Rückstand, der beim Evakuieren im Exsiccator zum größten Teil erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden 2 g reines o-Brom-benzoylderivat des 2-Methoxy-5-methylanilins (XVI) vom Schmp. 130—131° erhalten.

Das Anilid bildet lange, ziemlich dicke, farblose Nadeln, die in kaltem Methylalkohol wenig, in heißem leicht löslich sind.

0,1285 g gaben 0,2843 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.
0,1361 g „ 5,4 ccm trockn. N bei 21° und 731 mm.
3,539 mg „ 0,870 mg Br.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2NBr$ (320,1):		Gefunden:
C	56,25	56,00 %
H	4,40	4,71 „
N	4,37	4,43 „
Br	24,96	24,58 „

0,5 g des Anilids vom Schmp. 130—131° wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 130—160°

erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt, der mit farblosen Nadeln durchsetzt war, mit Wasser verdünnt und die Nadeln abfiltriert. 0,3 g vom Schmp. 150°. Eine Mischprobe mit o-Brombenzoesäure zeigte denselben Schmelzpunkt. Das Filtrat wurde ausgeäthert und aus dem ätherischen Auszug noch eine geringe Menge o-Brombenzoesäure gewonnen.

Die ausgeätherte saure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei eine starke Rotbraunfärbung der Lösung eintrat. Durch Ausäthern konnte dieser alkalischen Lösung nichts entzogen werden, das neben o-Brombenzoesäure zu erwartende zweite Spaltprodukt war also vermutlich durch Verseifung der Methoxylgruppe alkalilöslich geworden. Diese Vermutung wurde bestätigt; denn als die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und nunmehr mit Äther extrahiert wurde, hinterblieb beim Verdampfen des Äthers ein Rückstand, der noch auf dem Wasserbade fest wurde. 0,14 g vom Schmp. 137°.

Die Substanz bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Alkohol und Äther leicht, in Benzol ziemlich schwer und in Petroläther sehr schwer löslich sind. Außerdem sind sie leicht löslich in Natronlauge und in Salzsäure. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rot.

Sämtliche Eigenschaften des Spaltproduktes stimmen überein mit denen des von Noelting und Kohn[1]) beschriebenen 2-Oxy-5-methyl-anilins; der Schmelzpunkt wird von Noelting und Kohn mit 135° angegeben.

3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen (XV)

4 g Oxim werden mit 40 ccm 25 prozent. methylalkoholischem Kali übergossen, dabei löst sich der größte Teil des Oxims schon in der Kälte, der geringe Rest bei schwachem Anwärmen. Die klare, schwachgelbe Lösung wird dann sechs Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; schon nach ungefähr 15 Minuten beginnt die Ausscheidung von farblosen Krystallen (Bromkalium), deren Menge sich im Laufe des Erhitzens immer stärker vermehrt. Später beginnt sich ein Öl auszuscheiden. Nach beendetem Erhitzen wird von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen und das anhaftende Öl durch Waschen mit absolutem Äther entfernt. — Zur Gewin-

[1]) Ber. 17, 360 (1884).

nung des Öls wird die methylalkoholisch-alkalische Lösung mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bleibt beim Verdampfen des Äthers ein halogenfreies Öl zurück, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Es wird zur Reinigung im Hochvakuum destilliert, Sdp. 170° bei etwa 0,5 mm Druck. Nach seiner Bildungsweise und den Ergebnissen der Analyse stellt es sicher das 3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen dar. Ausbeute quantitativ.

0,2672 g gaben 0,7342 g CO_2 und 0,1334 g H_2O.
0,2510 g „ 13,3 ccm trockn. N bei 24° und 724 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$ (239,2):		Gefunden:
C	75,29	74,96 %
H	5,47	5,58 „
N	5,85	5,80 „

Dickflüssiges, goldgelbes Öl. Mit konzentrierter Salpetersäure bildet es in der Kälte rasch einen rotbraunen, krystallinischen Stoff, wahrscheinlich ein salpetersaures Salz, das aber schon durch die Luftfeuchtigkeit wieder zu einer öligen Masse zerfließt.

Nachtrag bei der Korrektur zu S. 324 und 341 vorstehender Abhandlung:

Daß tatsächlich, wie von uns vermutet, die Qualität des angewandten Aluminiumchlorids den anormalen Verlauf der Friesschen Verschiebung verursacht hat, geht aus einer soeben erschienenen Abhandlung von K. v. Auwers und W. Mauss [Ber. **61**, 1498 (1928)] hervor, die zeigten, daß bei Anwendung von frischem Aluminiumchlorid fast ausschließlich das normale Verschiebungsprodukt, also 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon entsteht. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß das Auftreten des 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenons in unserem Versuch durch eine Verunreinigung des 1,3,4-Xylenols mit 1,4,5-Xylenol verursacht war, wie v. Auwers annimmt, da wir das von Kahlbaum bezogene 1,3,4-Xylenol keiner besonderen Reinigung unterworfen haben. Auffallend bleibt immerhin, daß das von uns zur Friesschen Verschiebung angewandte 1,3,4-Xylenylbenzoat den richtigen Schmelzpunkt besaß, also danach als rein zu betrachten war.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig

Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen

Von

Fr. Hein und **W. Retter**

(Eingegangen am 6. Juli 1928)

Die Anwendung der Analysenquarzlampe beschränkt sich naturgemäß nur auf solche Substanzen, die fluorescenzfähig sind und speziell durch das Strahlenbereich, das das Filter der Analysenlampe passieren kann, zum Leuchten angeregt werden. Die Analysenmethodik wird in bezug auf schnelle Erkennung und qualitativen Nachweis derartiger Verbindungen und Materialien wertvoll ergänzt, da man ja gegebenenfalls allein aus der Tatsache der Fluorescenz und der Farbe des emittierten Lichtes schon sehr weitgehende Schlüsse ziehen kann.

Uns interessierte die Verwendbarkeit einmal im Hinblick auf die übliche chemische Analyse und den hierbei im allgemeinen umschriebenen Aufgabenkreis, zum anderen aber auch in einer speziellen Angelegenheit, nämlich bezüglich des Nachweises von fluorescierenden Verunreinigungen (wie Diphenyl usw.) in metallorganischen Verbindungen. Vorversuche, die gerade den letztgenannten Fall zum Gegenstand hatten, ließen erkennen, daß es mit einem einfachen Ja oder Nein doch nicht getan sei, obgleich die Verhältnisse ausnahmsweise günstig beschaffen zu sein schienen, da die in Betracht kommenden Fremdstoffe stark fluorescierten, während die Hauptsubstanz (Phenyl-chrom-verbindungen) in keiner Weise zum Leuchten neigte und unter den besten Beobachtungsbedingungen unter der Lampe völlig schwarz erschien. Wir mußten feststellen, daß auch dann, wenn die Verunreinigung noch recht beträchtlich war, dies mit der Analysenlampe infolge Ausbleibens jeglicher Fluorescenz nicht zu ermitteln war. Diese Beobachtung ist an sich nicht so befremdlich, sie war nur insofern etwas unerwartet, als bisher in der

einschlägigen Literatur entsprechende Hinweise und Mitteilungen uns nicht zu Gesicht gekommen waren. In Anbetracht der Verwendbarkeit der Analysenlampe auch in derartigen Fällen schien es geboten, der Erscheinung nachzugehen und an geeigneten Mischungen festzustellen, bis zu welchen Grenzen und in welchem Bereich überhaupt die Erkennung fluorescierender Substanzen mittels der Analysenlampe in Gemischen mit nicht erregbaren Stoffen getrieben werden kann.

Das Verfahren war so, daß wir zwecks Anpassung an schnell und vorteilhaft zu erreichende Verhältnisse die Lampe im Dunkelzimmer unterbrachten und nur beim Substanzwechsel gewöhnliches Lampenlicht verwandten. Der subjektiven Beobachtung kam also eine gute Ausgeruhtheit der Augen zu statten. Als Unterlage für die Substanzgemische verwandten wir nach längerem Probieren schwarzes Glanzpapier, da nur dieses unter der Analysenlampe völlig schwarz blieb, während alle anderen Materialien — so auch das photographische schwarze Einwickelpapier — und erst recht natürlich Glas, Porzellan und Ton deutlich fluoreszierten. Als erregbare Substanzen dienten uns Zinkoxyd, Uranylsulfat und Anisil[1]); als völlig unerregbar und somit gänzlich lichtlos und schwarz erscheinende Substanzen erwiesen sich Kupferoxyd, Mennige, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zinnober und Azobenzol, während Kaliumbichromat und Bleiglätte einen eben noch wahrnehmbaren schwarzbraungrauen Ton besaßen. Diese Stoffe benutzten wir als „Decksubstanzen", indem wir sie den genannten Fluorescenzstoffen in steigenden Mengen so lange zusetzten, bis die Fluorescenz eben verschwunden war. Wie nicht anders zu erwarten, hing die totale Abdeckung des Fluorescenzlichtes außerordentlich von dem Verteilungszustand der verwandten Substanzen ab und es stellte sich heraus, daß z. B. beim bloßen Verrühren derselben — auch bei sehr kleiner Korngröße, wie sie mittels feinster Siebe aus Seidengaze erzielt wurde — viel höhere Zusätze der Decksubstanzen benötigt wurden, als wenn die Gemische, nachdem die Komponenten für sich genügend zerkleinert und stets auf vergleichbare Korngröße gebracht worden waren, unter möglichst gleichen Bedingungen verrieben wurden. Die Mischungsverhältnisse, bei welchen eben keine bzw. kaum noch Fluorescenz mehr wahr-

[1]) Für die freundliche Überlassung dieses hervorragend fluorescierenden Diketons sei Hrn. Prof. Dr. H. Stobbe auch an dieser Stelle bestens gedankt

nehmbar war, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen bezeichnen die Gewichtsteile Decksubstanz, die pro 1 Gewichtsteil Fluorescenzsubstanz zugesetzt waren.

	Zinkoxyd	Uranylsulfat	Anisil
Kupferoxyd	40—50	80—100	400—500
Mennige	80—100		
Chromoxyd	20—25	25—30	350—400
Eisenoxyd	2—3	4—5	60—70
Zinnober	5—8	8—10	200—250
Azobenzol	30—50	50—70	250—300
(Kaliumbichromat) .	75—100		
(Bleiglätte)	40—50		

Man erkennt aus dieser Übersicht deutlich, daß tatsächlich gemäß den früheren Beobachtungen selbst stark fluorescierende Substanzen durch nicht erregbare Stoffe vielfach schon dann völlig abgedeckt werden, wenn sie noch einen beträchtlichen Bruchteil des Gemisches ausmachen und analytisch keinesfalls vernachlässigt werden dürfen. In einzelnen Fällen — Eisenoxyd und Zinnober — beträgt der Anteil der fluorescierenden Substanz bis zu 30% und ist doch nicht mehr wahrnehmbar. Des weiteren lehrt der Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Decksubstanzen, daß ihr Wirkungsgrad sehr differieren kann, und demgemäß auch die Natur der jeweils vorhandenen Beimengungen bei Fluorescenzbeobachtungen nicht vernachlässigt werden darf. Man vergleiche beispielsweise die erstaunliche Deckkraft von Eisenoxyd und Zinnober mit der verhältnismäßig schwachen Wirkung des Kupferoxyds. Wie weit diese spezifische Wirkungsweise von den maßgebenden Eigenschaften der Decksubstanzen, wie Lichtabsorption, Oberflächenbeschaffenheit usw., im einzelnen abhängt, sei dahingestellt. Chemische Umsetzungen kamen auch in den Fällen, wo solche möglich erschienen, nicht in Frage, wie besonders angestellte Versuche hatten erkennen lassen.

Zusammengefaßt ergibt sich also, daß bei Benutzung der Analysenlampe man sozusagen das „Milieu“ nicht außer acht lassen darf, in welchem die fluorescierenden Substanzen, auf die man fahndet, sich befinden. Anwesende nicht leuchtende Stoffe verdecken unter Umständen schon bei relativ kleiner Konzentration völlig die Fluorescenz und machen somit den Nachweis der fluorescierenden Substanzen illusorisch. In solchen Fällen müßte natürlich erst eine Trennung durchgeführt werden.

OCT 11 1928

1928 No. 1 u. 2

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 120

ERSTES UND ZWEITES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung